

ZEITLICH HOCHAUFGELOSTE OPTISCHE UND ELEKTROCHEMISCHE
UNTERSUCHUNGEN BEIM GEFRIEREN UNTERKÜHLTER,
WÄSSRIGER TROPFEN

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig
zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von Tillmann Peregrin Buttersack
aus Braunschweig

1. Referent:	Prof. Dr. Sigurd Bauerecker
2. Referent:	apl. Prof. Dr. Uwe Hohm
eingereicht am:	24.10.2016
mündliche Prüfung (Disputation) am:	19.12.2016

Druckjahr 2017

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften vertreten durch den Mentor der Arbeit in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

- S. Bauerecker, T. Buttersack: *Electric Effect during the Fast Dendritic Freezing of Supercooled Water Droplets*, J. Phys. Chem. B, **2014**, 118, 13629-35.
- P. Mason, F. Uhlig, V. Vaněk, T. Buttersack, S. Bauerecker, P. Jungwirth: *Coulomb Explosion during the Early Stages of the Reaction of Alkali Metals with Water*, Nature Chemistry, **2015**, 7, 250-254.
- T. Buttersack, S. Bauerecker: *Critical Radius of Supercooled Water Droplets: On the Transition toward Dendritic Freezing*, J. Phys. Chem. B, **2016**, 120, 504-512.
- P. Mason, T. Buttersack, S. Bauerecker, P. Jungwirth: *A Non-Exploding Alkali Metal Drop on Water: From Blue Solvated Electrons to Bursting Molten Hydroxide*, Angew. Chem., Int. Ed., **2016**, 128, 13213-13216.

Tagungsbeiträge

- T. Buttersack, S. Bauerecker: *Observation of charge separation during the fast freezing period of supercooled water droplets*, Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie e. V., Leipzig, Mai **2012** (Posterbeitrag).
- T. Buttersack, S. Bauerecker: *Dendritic freezing of supercooled water droplets: Study of electric charge separation*, Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie e. V., Karlsruhe, Mai **2013** (Posterbeitrag).
- T. Buttersack, S. Bauerecker: *Dendritic freezing of supercooled water droplets: study of electric charge separation*, 5. Braunschweiger Jungchemiker Tagung, Braunschweig, April **2014** (Posterbeitrag).

- T. Buttersack, S. Bauerecker, *Critical radius of supercooled water droplets: on the transition towards dendritic freezing*, Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie e. V., Rostock, Mai **2016** (Posterbeitrag, PCCP-Posterpreis).
- T. Buttersack, S. Bauerecker, *Critical radius of supercooled water droplets: on the transition towards dendritic freezing*, Gordon Research Seminar Water and Aqueous Solutions, Holderness (USA), Juli **2016** (Posterbeitrag).
- T. Buttersack, S. Bauerecker, *Critical radius of supercooled water droplets: on the transition towards dendritic freezing*, Gordon Research Conference Water and Aqueous Solutions, Holderness (USA), August **2016** (Posterbeitrag).

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
2	Physikalisch-chemische Grundlagen mit aktuellen Ergänzungen	3
2.1	Wasser in der Atmosphäre	3
2.2	Die flüssige Phase	7
2.2.1	Unterkühltes Wasser	7
2.2.2	Hyperkühltes Wasser	11
2.3	Eis - die feste Phase	12
2.3.1	Punktdefekte und planare Defekte	14
2.4	Gefrieren von Wasser	15
2.4.1	Homogene und heterogene Nukleation	15
2.4.2	Wachstum von Eis aus der flüssigen Phase	16
2.4.3	Charakterisierung von dendritischen Strukturen	19
2.4.4	Wachstumsgeschwindigkeit von dendritischen Strukturen	22
2.4.5	Zwischenstufen	25
2.5	Gefrieren von unterkühlten Wassertropfen	27
2.5.1	Zweistufiges Gefrieren	29
2.5.2	Einstufiges Gefrieren	30
2.6	Elektrische Effekte beim Gefrieren von Wasser	32
2.6.1	Workman-Reynolds-Effekt	32
2.6.2	Andere elektrische Effekte	33
3	Experimentelle Methoden und Versuchsaufbau	37
3.1	Hochgeschwindigkeitskamerasystem und Beleuchtung	37
3.2	Akustische Levitation	40
3.3	Temperaturbestimmung	42
3.4	Grundlegender Experimenteller Aufbau	46
4	Experimentelle Ergebnisse	53
4.1	Optische Analyse beim Gefrieren unterkühlter, wässriger Tropfen	53
4.1.1	Gefriereschwindigkeit	57
4.2	Elektrische Effekte in der ersten Gefrierstufe (dendritisch)	62
4.2.1	Die erste Gefrierstufe nichtwässriger Systeme	70
4.3	Elektrische Effekte in der zweiten Gefrierstufe	71

5	Methoden zur Simulation der ersten Gefrierstufe	78
5.1	FEM Basismodell	78
5.2	Erweitertes FEM Modell	82
6	Ergebnisse der FEM-Simulationen	84
6.1	Unter welchen Umständen ist einstufiges Gefrieren möglich? (Basismodell)	84
6.2	Ergebnisse des FEM-Modells mit temperaturabhängigen Variablen	88
7	Diskussion	93
7.1	Gefriereschwindigkeit und dendritische Strukturen	93
7.2	Kleinere Tropfen - diabatische Systeme	96
7.3	Elektrische Effekte beim Gefrieren von unterkühltem Wasser	97
8	Zusammenfassung und Ausblick	101
9	Anhang	103
9.1	Variablen im FEM-Modell	103
9.2	Mögliche Experimente zur genaueren Aufklärung des Gefriervorgangs . . .	105
9.3	Gefriereschwindigkeit anderer unterkühlter Substanzen	106
9.4	Weitere Experimente	108
9.5	Symbole und Abkürzungen	111
	Literaturverzeichnis	115

Tabellenverzeichnis

1	Eigenschaften der Hochgeschwindigkeitskamera	40
2	Anzahl der Experimente	50
3	PH-Werte	50
4	Eigenschaften anderer Flüssigkeiten	52
5	Verteilung der Gefriertypen	54
6	Normierte Stärke des elektrischen Effekts	67
7	Elektrische Effekte beim Gefrieren zwischen zwei massiven Körpern	75
8	Werte (Temperatur, Geschwindigkeit) für FEM-Simulation	83
9	Liste der verwendeten Symbole und Abkürzungen	111
10	Liste der verwendeten griechischen Symbole	114
11	Liste der verwendeten Indizes	114

Abbildungsverzeichnis

1	Phasendiagramm Wasser	4
2	Metastabile Phasen von Wasser	4
3	Aufbau der Atmosphäre	5
4	Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie	8
5	Selbstdiffusionskoeffizient	9
6	Wärmekapazität von Wasser	10
7	Schmelzenthalpie	12
8	Struktur von Eis	13
9	Eisdefekte	14
10	Kinetische und thermodynamische Einflüsse beim Gefrieren	17
11	Morphologien der Gefrierfront	20
12	Charakterisierung eines Dendriten	21
13	Gefriergeschwindigkeit nach LM-K Theorie	23
14	Fehlgeschichtetes Eis	26
15	Eisanteil	28
16	Zweite Gefrierstufe	30
17	Workman-Reynolds Effekt	33
18	Auflösungsvermögen der Kamera	38
19	Beleuchtung mit zwei Stroboskopen	39
20	Ultraschalllevitator	42
21	Oberflächen von Ellipsoiden	44
22	Wärmeübergangskoeffizient ellipsoider Tropfen	45
23	Wärmeübergangskoeffizient	46
24	Versuchsaufbau	47
25	Schematischer Versuchsaufbau	47
26	Klimakammer	49
27	Positionierung des Tropfens	50
28	Tropfen zwischen unterschiedlichen Elektroden	51
29	Versuchsaufbau mit unterschiedlichen Elektroden	52
30	Geometrien nach der Nukleation	53
31	Highspeedaufnahmen I	55
32	Highspeedaufnahmen II	56
33	Vergrößerte Dendritische Struktur	57
34	Unterkühlung zum Zeitpunkt der Nukleation	58

35	Häufigkeit der Nukleationstemperaturen	58
36	Gefriereschwindigkeit in Abhängigkeit von der Unterkühlung	60
37	Theoretische Gefriereschwindigkeit	61
38	Größenabhängigkeit der Gefriereschwindigkeit	62
39	Spannungsverlauf in der ersten Gefrierstufe	63
40	Zuordnung von Gefrierstadium und elektrischer Spannung	64
41	Normierungsmethoden	65
42	Elektrischer Effekt in Abhängigkeit von Konzentration und Ionenart . . .	66
43	Konzentrationsabhängigkeit des elektrischen Effekts	68
44	Abhängigkeit des elektrischen Effekts von der Unterkühlung	69
45	Elektrischer Effekt beim Gefrieren von Nitrobenzol	70
46	Kompletter Spannungsverlauf	72
47	Schematische Übersicht der elektrischen Effekte	74
48	Elektrische Effekte beim Gefrieren mit Kontakt zu einer massiven Fläche .	76
49	Asymmetrie des elektrischen Effekts in der 2. Gefrierstufe	77
50	Rotationssymmetrisches FEM-Modell	80
51	Schema FEM-Modell Erweiterung	82
52	Eisanteil nach der ersten Gefrierstufe (Basismodell)	85
53	Kritischer Radius für einstufiges Gefrieren	86
54	Temperaturevolution während der ersten Gefrierstufe	87
55	Vergleich der FEM-Modelle	90
56	Temperaturabhängiger Eisanteil nach der ersten Gefrierstufe	91
57	Temperaturevolution beim Gefrieren eines sehr kleinen Tropfens ($1\text{ }\mu\text{m}$) . .	92
58	Temperaturevolution beim Gefrieren eines größeren Tropfens (1 mm) . . .	92
59	Erzeugung der Variablen mit LabView	103
60	Geplante IR-Experimente	105
61	Geplante Experimente	106
62	Gefriereschwindigkeit von Silizium	107
63	Gefriereschwindigkeit von Phosphor	108
64	Coulombexplosion	109
65	Leidenfrosteffekt	110

1 Einleitung und Motivation

„Es ist eine Herausforderung, die Eigenschaften von Wasser zu verstehen, aber auch ein wichtiges Ziel für die Wissenschaft.“¹ So ist das Gefrieren von unterkühltem Wasser beispielsweise in der Lebensmittelchemie, der Kryobiologie oder der Pharmazie von großer Bedeutung.^{2–8} Dennoch ist die Atmosphärenchemie, speziell die der alltäglichen, aber noch nicht gänzlich verstandenen physikalischen und chemischen Prozesse in der Erdatmosphäre, die wichtigste Motivation für diese Arbeit.^{9,10} Obgleich das Thema bereits seit langem reichhaltig und kontrovers unter Berücksichtigung von Wärme-Produktion und -Leitung, Diffusion, dendritischem Wachstum, Ladungstrennung und vielem mehr erforscht wird, ist es dennoch nicht ausreichend verstanden.^{11–30}

So ist beispielsweise für eine Fraktion der Forscher klar, dass sich das Gefrieren eines unterkühlten Tropfens in zwei Stufen aufteilt: in zunächst eine schnelle, dendritische, in der nur ein Teil x des Wassers gefriert und das thermische Gleichgewicht annähernd ($T \approx 0\text{ °C}$) erreicht wird, und anschließend eine langsame, in der die verbleibende Flüssigkeit erstarrt.^{9,21,29–36} Ursache hierfür ist die Erstarrungsenthalpie ΔH_m , die nur zum Teil im Tropfen gespeichert werden kann, ohne diesen über über 0 °C zu erwärmen, und auch nur zu sehr geringen Anteilen umgehend an die Umgebung abgeben werden kann. In anderen Forschungsgruppen, die sich beispielsweise mit der Physik und Chemie von Wolken oder dem simuliertem Wachstum von Eis aus unterkühltem Wasser beschäftigen, findet dieser Fakt hingegen weniger Beachtung und es wird von einem einstufigen Gefrieren ausgegangen, was gravierende Folgen für deren Forschungsergebnisse haben könnte.^{37–41} In dieser Arbeit hat daher die Beschreibung der dendritischen Struktur und der Wachstumsgeschwindigkeit von Eis in der ersten Gefrierstufe von stark unterkühlten Tropfen unter atmosphärischen Bedingungen besonderes Interesse geweckt. Diese Herausforderung soll mit einem Ultraschalllevitator zur kontaktlosen Positionierung und einer Hochgeschwindigkeitskamera mit Makroobjektiv gemeistert werden. Daneben stellte sich im Laufe dieser Arbeit die Frage, ob es möglicherweise einen Übergang vom zweistufigen zum einstufigen Gefrieren unterkühlter Wassertropfen gibt, der entweder durch verbesserte Wärmespeicherung (hohe Unterkühlung) oder verbesserte Wärmeabgabe (kleiner Radius) charakterisiert wird. So ist beispielsweise in der Metallurgie das Phänomen der Hyperkühlung bekannt. Dort besitzt das erstarrende System das Potential, die komplette Erstarrungsenthalpie zu speichern, ohne dabei den Schmelzpunkt zu überschreiten.^{42–44} Im Falle von Wasser ist dies ebenso wenig diskutiert, wie ein möglicher kritischer Radius r_{krit} , der den Übergang von zweistufigen zum einstufigen Gefrieren definiert. Deswegen sollte dieser kritische Radius durch ein semiempirisches Model auf Basis der Methode der

finiten Elemente (FEM), welche auf Grund der aktuellen Leistungsstärke der Computer auch in der physikalischen Chemie immer mehr Bedeutung gewonnen hat, abgeschätzt werden.^{36,45–50} Dabei bot sich an auch einen Einblick in die Evolution der Wärmeverteilung während der ersten Gefrierstufe zu gewinnen.

Wegen ihres extremen Zerstörungspotentials sind Gewitter und deren Entstehung nicht nur für Physiker und Meteorologen, sondern auch für die Allgemeinheit von großem Interesse.⁵¹ Zwar besteht als generell akzeptiertes Konzept für den Aufbau des elektrischen Feldes in einem Gewitter die physikalische Trennung unterschiedlich geladener Partikel (z. B. Zerbrechen, Kollision, Konvektion), wobei große Partikel nach unten sinken und kleinere nach oben getrieben werden.⁵² Da große Partikel zu positiver Aufladung neigen, ist in etwa 90 % der Fälle die Gewitterwolke gegenüber der Erde negativ geladen. Dennoch kann insbesondere in Superzellen auch der umgekehrte Fall vorkommen, was die Komplexität bei der Entstehung von Gewittern verdeutlicht.^{53–55} Bisher sind eine Vielzahl Möglichkeiten zum Aufladen der Eispartikel bekannt, welche insbesondere von Saunders et al. zusammengefasst werden.^{51,52,56–65} Hier sei insbesondere das Workman-Reynolds-Gefrierpotential (WRFP) erwähnt, das eine Konsequenz des unterschiedlichen Einbaus von Ionen in das Eis beim langsamen Gefrieren ist.^{11,22,51,66,67} Da, wie bereits erwähnt, unterkühlte Tropfen in der ersten Gefrierstufe zunächst schnell, zu einer dendritischen bzw. schwammartigen Struktur mit Einschlüssen flüssigen Wassers gefrieren, stellt sich die Frage, ob auch in der dendritischen Gefrierstufe ein elektrischer Effekt zu beobachten ist. Und außerdem, ob in der zweiten Gefrierstufe, wenn das verbleibende Wasser innerhalb des Netzwerkes langsam erstarrt, ein Effekt ähnlich dem WRFP zu beobachten ist. Um diesen Fragen auf den Grund zu gehen, muss der Tropfen wieder möglichst kontaktarm platziert werden, allerdings mit der Möglichkeit zwischen zwei Seiten des Tropfens den Verlauf des elektrischen Potentials per Oszilloskop zu messen. Daher wird der Tropfen zwischen zwei dünnen Drahtlingen aufgehängt. Wird einer der Drähte durch eine massive Elektrode ersetzt, so wird auch in der zweiten Gefrierstufe ein asymmetrischer Gefriervorgang mit einer Art WRFP erwartet. Auch dies stellt eine typische Situation in der Atmosphäre nach, die auftritt, wenn ein unterkühlter Tropfen auf einen bereits gefrorenen Partikel mit ähnlicher Größe trifft. Die grundsätzliche Erkundung eines elektrischen Effekts beim dendritischen Gefrieren wird um den Einfluss der Art und der Konzentration enthaltener typischer Ionen erweitert. Damit elektrische Effekte den einzelnen Gefrierstufen zugeordnet werden können, sollte auch hier eine synchrone Aufnahme per Hochgeschwindigkeitskamera erfolgen.

2 Physikalisch-chemische Grundlagen mit aktuellen Ergänzungen

Wasser ist für uns auf der Erde allgegenwärtig und lebensnotwendig. Deshalb ist es nicht verwunderlich, dass viel über die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Wasser bereits beschrieben und bekannt ist. Es folgt daher eine kleine unvollständige Übersicht der bekannten Eigenschaften von Wasser, die für das Verständnis der experimentellen Beobachtungen dieser Arbeit von Bedeutung sind. Eine umfangreichere Zusammenfassung der physikalischen Eigenschaften von Eis bieten insbesondere die Bücher von Pruppacher und Klett, Petrenko und Whitworth, sowie von Hobbs.^{9,10,68} Angefangen bei allgemeinen Eigenschaften von Wasser wird der Fokus in der Folge auf die Besonderheiten von unterkühlten Wassertropfen gerichtet. Dabei werden bereits bekannte physikalische und chemische Grundlagen ergänzt und ein neues Modell zur Beschreibung der dendritischen Wachstumsgeschwindigkeit aus der unterkühlten Flüssigkeit vorgestellt.

2.1 Wasser in der Atmosphäre

In der Atmosphäre kommt Wasser in allen drei Aggregatzuständen (Abbildungen 1 und 2) mit wechselnden Anteilen von 1–4 Volumenprozent vor: gasförmig (Wasserdampf), flüssig (Nebel, Wolken, Regen) und fest (Graupel, Hagel, Schnee).⁶⁹ Durch natürliche Verdunstung der Ozeane gelangt der Hauptanteil des Wassers in die Atmosphäre. Wasserdampf ist auf Grund seiner guten Absorption von Infrarotstrahlung für gut Zweidrittel des Treibhauseffektes verantwortlich. Er kondensiert in den Wolken und wird als Niederschlag auf die Erde zurückgeführt.^{37,39} Wolken bestehen aus kleinen Wassertropfchen, deren Durchmesser zwischen 0,1 Mikrometern und wenigen Millimetern liegt, wobei die meisten Tröpfchen kleiner als 60 μm sind. Wenn genügend Kondensationskerne (Aerosolpartikel) anwesend sind und eine Mindestübersättigung des Dampfes vorliegt, kondensiert der Dampf zu Wassertropfen. Dies wird in der Regel durch horizontale oder vertikale Bewegungen einzelner Luftpakete (Konvektion und Advektion) begünstigt, indem dann durch adiabatisches Abkühlen warmer Luft eine Übersättigung der Luftfeuchtigkeit resultiert. Während Stratuswolken (Schichtwolken) durch Aufgleiten entstehen, werden Haufenwolken mit scharfen Wolkengrenzen (Cumuluswolken, umgangssprachlich auch Schönwetterwolke) durch konvektiven Luftaufstieg an warmen Tagen gebildet.^{39,69,70} Die meisten Wolken bilden sich in der Troposphäre, einige auch in höheren Schichten der Atmosphäre, der Stratosphäre und Mesosphäre (Abbildung 3).^{71,72} Die tiefsten Temperaturen treten in der Mesosphäre der Polarregion mit bis zu -150°C auf.⁷³

Viele Wolken enthalten metastabile, unterkühlte Wassertropfen (Abbildung 2). Sie sind

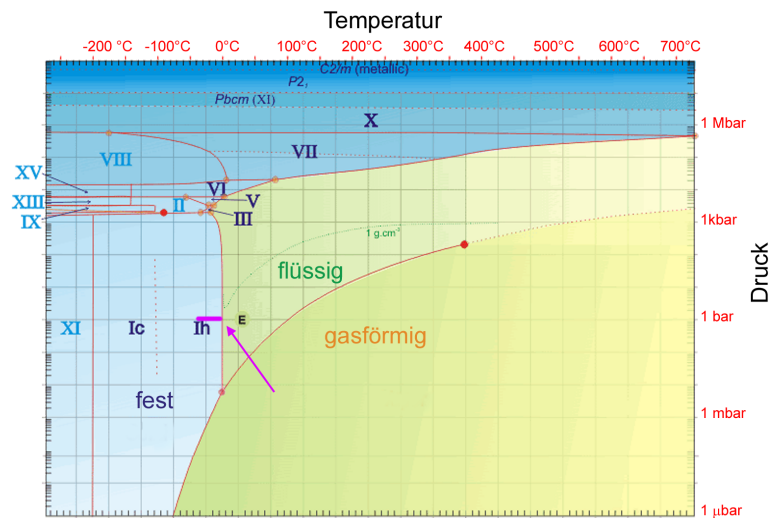


Abbildung 1: Phasendiagramm von Wasser nach Martin Chaplin.⁷⁴ Neben der flüssigen und gasförmigen Phase gibt es mehrere feste Phasen, von denen bei Normaldruck allerdings nur kubisches I_c und hexagonales Eis I_h von Relevanz sind. Die pinke Zone markiert den Bereich für unterkühltes Wasser bei Normaldruck, der in Abbildung 2 nochmals im Detail dargestellt ist.

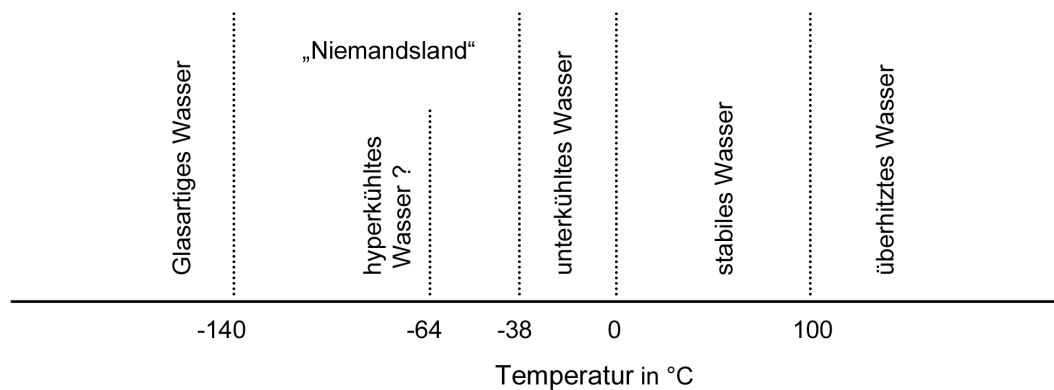


Abbildung 2: Zwischen 0 und 100 °C ist flüssiges Wasser bei 1 atm stabil. Überhitztes und unterkühltes Wasser sind metastabile flüssige Phasen (siehe auch S. 7 ff). Zwischen unterkühltem Wasser und glasartigem (amorphen Wasser) befindet sich das sogenannte Niemandsland, welches experimentell sehr schwer erreichbar ist.^{75–77} In diesem Bereich befindet sich auch die theoretische Hyperkühlungsgrenze, die ab S. 11 näher erläutert wird.

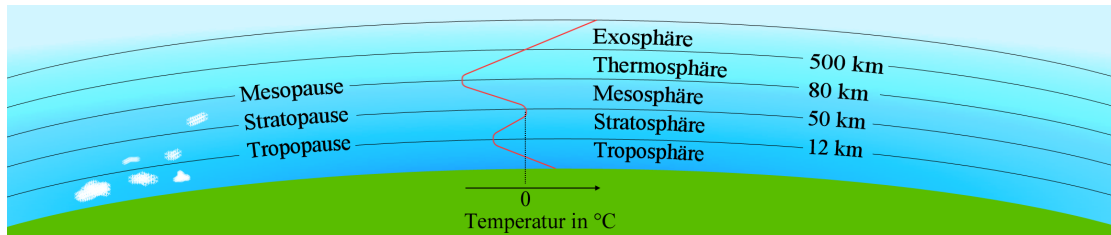


Abbildung 3: Schematischer Aufbau der Atmosphäre: Sie ist in 5 Schichten aufgeteilt. Die Temperatur (rot) nimmt mit zunehmender Höhe nicht linear ab sondern weist ein Maximum (Stratopause) und zwei Minima (Tropopause und Mesopause) auf. Die meisten Wolken (weiss) bilden sich in der Troposphäre, einige aber auch in höheren Lagen bis zur Mesosphäre.

noch flüssig, obwohl ihre Temperatur unter dem Schmelzpunkt liegt (in Kapitel 2.2.1 ab S. 7 wird dies im Detail beleuchtet).⁷⁵ Insbesondere im Temperaturbereich zwischen 0°C und -10°C ist dies oft der Fall. Aber auch bei tieferen Temperaturen können Wolken unterkühlte Tropfen beinhalten, so wurden an verschiedenen Orten (Deutschland, Russland, USA) unterkühlte Wolken mit Temperaturen zwischen -35 und -40°C nachgewiesen.^{78–82} Außerdem konnten Rauber, Grant, Hobbs und Rango zeigen, dass an der Oberseite von Stratus- und Cumulus-Wolken häufig dünne Schichten mit stark unterkühltem Wasser auftreten (30 m ; $\approx -30^{\circ}\text{C}$).^{83–85} Möglicherweise existiert auch hyperkühlt Wasser, also so stark unterkühltes Wasser ($T < T_{hyp}$), dass beim Gefrieren das Eis die gesamte Erstarrungsenthalpie aufnehmen kann (vgl. Kap. 2.2.2, S. 11).

Kleinere Tropfen sind perfekte Kugeln (Durchmesser $< 280\text{ }\mu\text{m}$), während größere abgeflacht sind. Riesige Tropfen mit einem Durchmesser von 1 cm sind dagegen instabil, sodass sie beim Fall in mehrere kleinere zerplatzen. Große Regentropfen kommen mit längeren Aufenthaltsdauern nur in Hurricanes und anderen Tropenstürmen vor ($d > 2\text{ mm}$), da hier besonders starke Aufwinde herrschen, die kleinere Tropfen noch vom Herunterfallen abhalten können, so dass diese noch weiter wachsen können.⁹ Die Größenverteilung von Wassertropfen in Wolken hängt stark von deren Entwicklungsstadium und deren Ort ab. In maritimen Wolken erstreckt sich der Größenbereich ($1\text{--}1000\text{ }\mu\text{m}$) über ein größeres Spektrum als in kontinentalen Wolken ($10\text{--}100\text{ }\mu\text{m}$). Allerdings sind die meisten Tropfen am kleineren Ende des Spektrums zu finden. In Cumuluswolken ist die Größenverteilung homogener und zu kleineren Größen verschoben als in Stratuswolken.⁹ Für tiefer gehende Informationen über die Natur und Physik der Wolken sowie das Wetter sei insbesondere auf die Bücher von Lamb und Verlinde, Roedel und Wagner sowie Klose und Klose verwiesen.^{37,39,69}

Auch in der Atmosphäre dient Wasser als Lösungsmittel für Ionen verschiedenster Art.

Na^+ und Cl^- sind dabei mit Abstand am häufigsten (ca. 2/3) vertreten, daneben sind NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , H^+ (3 %) von Bedeutung. Sie gelangen insbesondere durch die Meeresaerosole in die Atmosphäre. Die Ionenkonzentrationen sind lokal sehr verschieden und liegen im Bereich zwischen 0,02 mmol/L und 200 mmol/L.^{86,87}

Durch die Autoprotolyse des Wassers $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ sind auch im reinen Wasser geringe Mengen an Ionen vorhanden. Abhängig von der Temperatur etwa $2 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$. Der pH-Wert des Wassers in der Atmosphäre ist zeit- und ortsabhängig und liegt in der Regel im neutralen bis leicht sauren Bereich (4-7).^{86,88,89}

Außerdem löst sich auch CO_2 im Wasser:⁹⁰

$$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{K_1=1,7 \cdot 10^{-3}} \text{H}_2\text{CO}_3 \xrightleftharpoons{K_2=4,5 \cdot 10^{-7}} \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \xrightleftharpoons{K_3=4,7 \cdot 10^{-11}} \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$$

Wie aus der Gleichgewichtskonstanten K_1 ersichtlich ist, reagiert nur ein geringer Teil des CO_2 zu Kohlensäure und die Konzentration der Carbonationen ist gegenüber der von Hydrogencarbonationen zu vernachlässigen. Die Zunahme der Ionenkonzentration durch Kohlensäure lässt sich per pH-Wertmessung bestimmen. So bedeutet ein leicht saures Milieu mit einem pH-Wert von 6,7 eine Verdoppelung der Anzahl an Ionen im Vergleich zum neutralen Milieu. Daneben zeigen neuste MD-Simulationen und Messungen per Infrarotspektroskopie eine erhöhte Konzentrationen von Hydroniumionen an der Wasseroberfläche, was zu einer lokalen Erniedrigung des pH-Wertes führt ($\text{pH} < 4,8$).⁹¹⁻⁹³ Des weiteren wird durch Lösen eines Stoffes in einem Lösungsmittel dessen Gefrierpunkt erniedrigt.⁹⁴

$$\Delta T_m = E_n \cdot b \quad (1)$$

Die Kryoskopische Konstante E_n für Wasser beträgt $-1.86 \text{ K kg mol}^{-1}$. Hier ist b die Molalität. Also wird der Gefrierpunkt von Wasser in der Natur und Versuchen mit geringen Molalitäten ($b \ll 0,1$) nicht wesentlich herabgesetzt, sodass im Allgemeinen ein Gefrierpunkt, oder besser Schmelztemperatur, von 0°C angenommen werden kann. Dies gilt mit wenigen Ausnahmen auch für die hier durchgeführten Versuche. Wird jedoch mit hoch konzentrierten Lösungen (bis zu 3-molar, vgl. Kapitel 4.1) gearbeitet, ist die Gefrierpunktserniedrigung nicht zu vernachlässigen. Weiterhin ist zu beachten, dass gelöste Ionen die Oberflächenspannung von Wasser geringfügig erhöhen und so den gegenteiligen Effekt wie die Erhöhung der Temperatur hervorrufen.⁹

Summa summarum bleibt festzuhalten, dass in der Erdatmosphäre unterkühlte, wässrige Tropfen, die eine wichtige Rolle in den alltäglichen physikalisch-chemischen Prozessen spielen, meist einen Durchmesser zwischen einem Mikrometer und wenigen Millimetern aufweisen und in ihnen hauptsächlich Na^+ und Cl^- -Ionen gelöst sind.

2.2 Die flüssige Phase

Im flüssigen Zustand können abhängig von der Temperatur bis zu vier Wasserstoffbrückenbindungen pro Molekül ausgebildet werden, was zur Folge hat, dass die Schmelz- und Verdampfungstemperatur relativ hoch sind.⁷⁴ Außerdem ist die Wärmekapazität c_p von flüssigem Wassers außergewöhnlich hoch. Im festen Zustand ist sie nur noch etwa halb so groß.⁹⁴ Viele Eigenschaften des Wasser weisen Anomalien auf.¹ Eine gute Übersicht über die zahlreichen Anomalien des Wassers und deren Erklärungen bietet Chaplin auf der Webseite der London South Bank University.⁷⁴ Jedoch sind noch immer viele Fragen ungeklärt.⁹⁵

Zur Struktur von flüssigem Wasser sind eine Vielzahl von Modellen publiziert worden, die sich sowohl auf Röntgen-, Infrarot- und Raman-Spektroskopie als auch quantenmechanische und moleküldynamische Berechnungen stützen und generell in zwei Gruppen aufgeteilt werden können: Kontinuums- und Mischungsmodelle.⁹⁵

Grundlage der Kontinuumsmodelle ist, dass alle Wassermoleküle in einem vollständig gebundenen Wasserstoffbrückennetzwerk vorliegen.⁹⁶ Im Gegensatz dazu liegen in Mischungsmodellen verschiedene Cluster vor, welche sich in einem dynamischen Gleichgewicht befinden. Die Cluster unterscheiden sich durch ihr Bindungsmuster, das durch Wasserstoffbrückenbindungen (0 bis 4 je Molekül) charakterisiert wird. Die Anzahl der in einem Cluster vorhandenen Moleküle $n_{Cluster}$ liegt je nach Temperatur etwa bei 100. Je geringer die Temperatur desto mehr Moleküle enthält ein solcher Cluster.⁹⁷ Die mittlere Lebensdauer der Cluster ist bei Raumtemperatur relativ gering und liegt etwa im Nanosekundenbereich.⁹⁸

2.2.1 Unterkühltes Wasser

Wasser und andere Flüssigkeiten lassen sich gut unter die Schmelztemperatur⁽¹⁾ abkühlen, wenn keine Möglichkeit der Nukleation gegeben ist.⁹⁹ Je größer die Unterkühlung $\Delta T = T_m - T$, desto größer ist der Grad der Molekülassoziation. So sind bei -30 °C bereits 95 % aller möglichen Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet bei 0 °C jedoch nur 88 %.^{9,100} Selbstredend ist unterkühltes Wasser eine metastabile Phase, d. h. beginnt die Phasenumwandlung erst einmal, ist sie nicht mehr aufzuhalten, da die feste Phase thermodynamisch stabiler ist. Je größer die Unterkühlung ΔT der flüssigen Phase, desto größer ist auch die Änderung der freien Enthalpiedifferenz ΔG_{ls} und somit die Triebkraft der Phasenumwandlung (Abbildung 4).

Für die Berechnung der Differenz der freien Enthalpie zwischen den beiden Phasen gilt

¹Umgangssprachlich auch oft Gefrierpunkt genannt

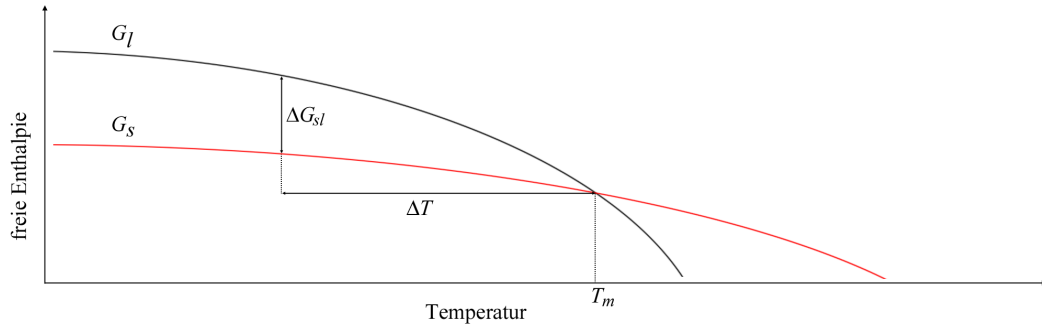


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie von flüssiger (schwarz) und fester (rot) Phase. Je größer die Unterkühlung ΔT , desto größer ist die Änderung der freien Enthalpie zwischen flüssiger und fester Phase ΔG_{ls} .

mit der Annahme $\Delta c_p = \text{konstant}$ näherungsweise^{101,102}:

$$\Delta G_{ls} = \Delta T \cdot \left(\frac{\Delta H_m}{T_m} - \Delta c_p \right) \quad (2)$$

Obwohl für den Fall $T < T_m$ die feste Phase thermodynamisch begünstigt ist, können Flüssigkeiten dennoch unterkühlt werden, da zunächst eine Energiebarriere überschritten werden muss, bevor unter Reduktion der freien Enthalpie G die Phasenumwandlung abläuft.¹⁰¹ Dies gelingt mit einem geeigneten Kristallisationskeim, der entweder als Fremdkörper (Oberfläche oder gelöster Kristall) eine heterogene Nukleation oder mit einem Cluster aus der Flüssigkeit eine homogene Nukleation auslöst.

Wie bereits erwähnt, sind viele physikalische Eigenschaften temperaturabhängig, so auch die Selbstdiffusion der Wassermoleküle, die für den Gefrierprozess von zentraler Bedeutung ist. Wie aktuelle Experimente und MD-Simulationen zeigen, ist die Selbstdiffusion von stark unterkühltem Wasser fast um den Faktor 10 geringer als bei Temperaturen um den Schmelzpunkt.^{40,103–105}

Eine der wichtigsten physikalischen Eigenschaften ist in diesem Kontext sicherlich die Wärmekapazität c_p (Abbildung 6). So ist für die unterkühlte Phase zunächst ein Anstieg der Wärmekapazität für fallende Temperaturen experimentell bestimmt.^{106,107} Für die feste Phase nimmt die Wärmekapazität hingegen mit fallenden Temperaturen ab.¹⁰⁸ Für besonders große Unterkühlungen muss die Wärmekapazität der flüssigen Phase wieder abnehmen, sonst wäre die flüssige Phase für besonders tiefe Temperaturen plötzlich wieder stabiler als die feste Phase. Dies hat zur Folge, dass es eine maximale Wärmekapazität in der flüssigen Phase bei etwa 235 K gibt.¹⁰⁹

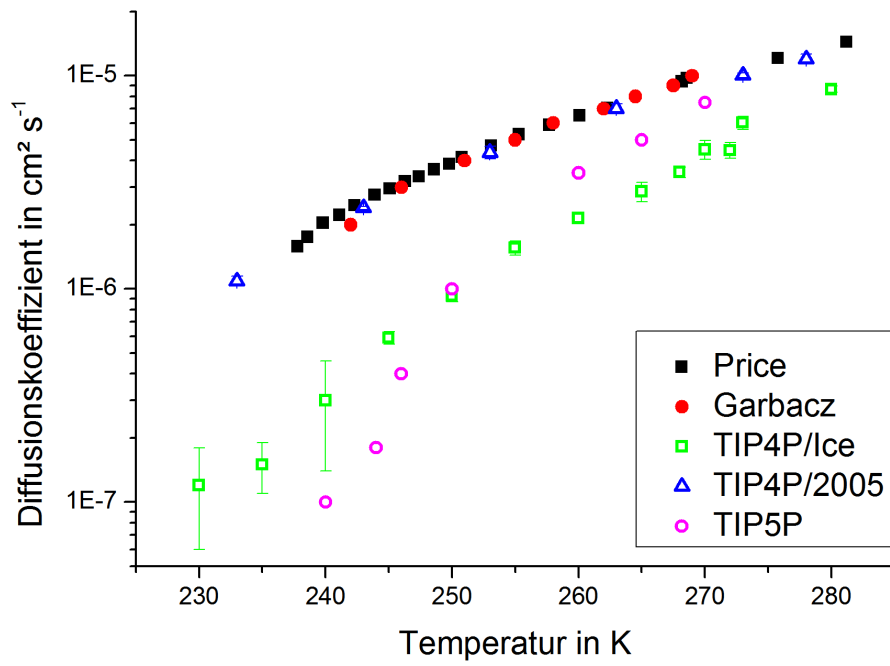


Abbildung 5: Selbstdiffusionskoeffizient D von Wasser als Funktion der Temperatur: Experimentelle Werte nach Price et al. (1999) sowie Garbacz et al. (2014) sowie berechnete Werte nach unterschiedlichen Wassermodellen: TIP4P/Ice (grüne Quadrate), TIP4P/2005 (blaue Dreiecke), TIP5P (türkise Kreise).^{40,103–105}

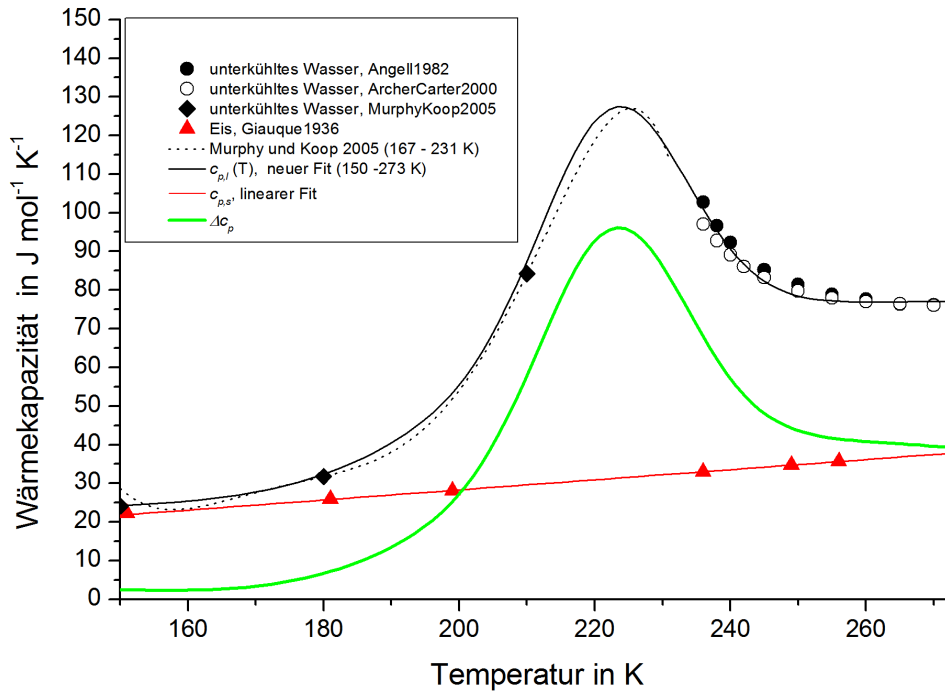


Abbildung 6: Die Wärmekapazität von Wasser ist stark temperaturabhängig: Experimentelle Werte für die flüssige unterkühlte Phase von Angell (schwarzer Kreis) und Archer et al. (weißer Kreis) werden durch theoretische Überlegungen von Murphy und Koop für Temperaturen unter 231 K (schwarze Rauten, gestrichelte Linie) ergänzt.^{106,107,109} Durch eine Kombination einer tanh und Gaussfunktion kann die Wärmekapazität für den kompletten Unterkühlungsbereich abgebildet werden (siehe Kapitel 9, S. 103). Die Wärmekapazität von Eis wird von Giauque et al. beschrieben (rote Dreiecke).¹⁰⁸ Die Differenz der Wärmekapazitäten von flüssiger und fester Phase Δc_p wird durch die grüne Kurve beschrieben.

2.2.2 Hyperkühltes Wasser

Die Änderung der Wärmekapazitäten $c_{p,l}$ und $c_{p,s}$ mit der Temperatur haben zwei wichtige unmittelbare Folgen. Erstens gilt nach Kirchhoff:¹¹⁰

$$\Delta H_m(T) = \Delta H_{m,T_m} + \int_T^{T_m} \Delta c_p dT \quad (3)$$

Daher wird also für unterkühltes Wasser die Schmelzenthalpie ΔH_m erniedrigt. Und zweitens wird die speicherbare Wärme im Festkörper etwas erniedrigt. In Abbildung 7 sind die vereinfachten Annahmen (konstante Werte, gestrichelt) zur Schmelzenthalpie und der speicherbaren Wärme den nicht vereinfachten Werten (durchgezogene Linien) gegenübergestellt. Hieraus wird deutlich, dass die speicherbare Wärme bereits ab einer Temperatur von 209 K die abgegebene Schmelzenthalpie übersteigt. Wird eine Flüssigkeit soweit unterkühlt, dass die gesamte Schmelzenthalpie ΔH_m im neu gebildeten Feststoff gespeichert werden kann ohne diesen über den Schmelztemperatur zu erwärmen, so spricht man von Hyperkühlung oder auch Einheitsunterkühlung und es gilt:^{42,99,111}

$$\Delta H_m \leq \int_{T_{hyp}}^{T_m} c_{p,s}(T) dT \quad (4)$$

Während der Hyperkühlungsbereich beispielsweise für weißen Phosphor und einige Metalllegierungen (z. B. $\text{Co}_{50}\text{Pd}_{50}$) experimentell erreicht wurde, besteht im Falle von Wasser Unklarheit.^{42,111,112} „Die tiefste Temperatur auf die mit kleinsten reinsten Wassertropfen jemals abgekühlt wurde, ist -42°C ,“ schrieb Angell 1983.¹⁰⁶ Es wird vermutet, dass diese Temperatur durch die homogene Nukleation des Wassers definiert wird.^{15,113} Wassercluster mit einem Durchmesser von etwa 7 nm (6600 Moleküle) konnten allerdings durch sehr große Kühlraten kurzzeitig auf 200 K abgekühlt - also hyperkühlt werden.¹⁵ Auch dem Team um Sellberg gelang es kürzlich experimentell per ultraschneller Röntgenstreuung flüssige Wassertropfen mit einem Radius von 6 μm bei Temperaturen bis zu -46°C nachzuweisen.⁷⁷ Aus diesen und weiteren Arbeiten wird deutlich, dass die homogene Nukleationstemperatur vom Durchmesser des Tropfens abhängig ist.^{6,114–117}

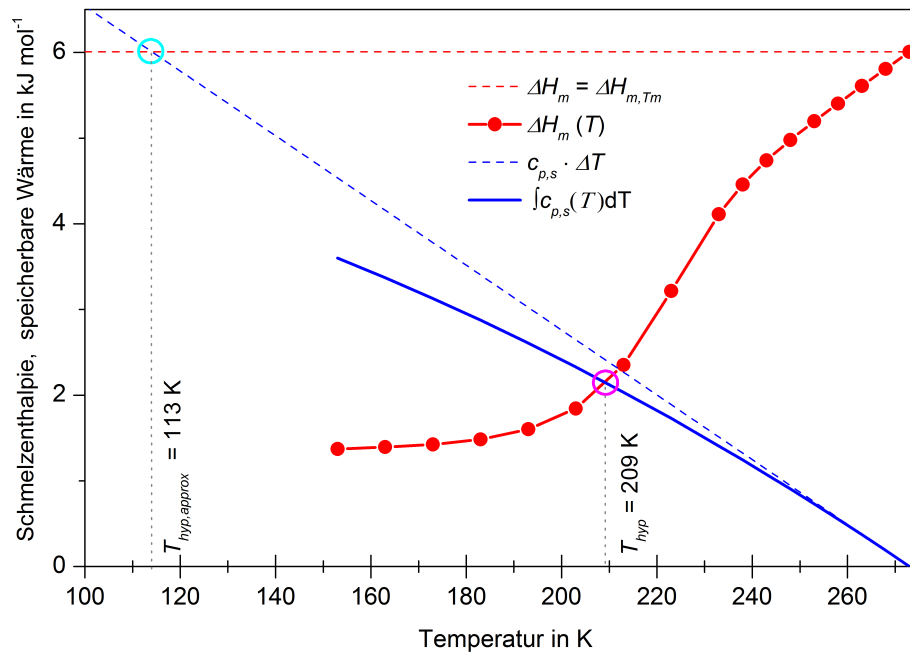


Abbildung 7: Die Schmelzenthalpie ΔH_m (rot) und die speicherbare Energie (blau) sind temperaturabhängig. Die jeweils gestrichelten Linien zeigen die entsprechenden Werte ohne Temperaturabhängigkeit. An den Schnittpunkten - der Hyperkühlungstemperatur - kann die gesamte Schmelzwärme gespeichert werden. Durch Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit (rosa Kreis) steigt die Hyperkühlungsgrenze auf 209 K gegenüber 113 K mit konstanten Werten.

2.3 Eis - die feste Phase

Eis ist polymorph, d. h. es gibt verschiedene kristalline Formen von festem Wasser (Abbildung 1), von denen bisher 15 entdeckt wurden.¹¹⁸ In welcher Form das Eis vorliegt, hängt von Druck und Temperatur, sowie von der Kristallisationstemperatur ab.^{74,118} Unter atmosphärischen Drücken und Temperaturen zwischen -100 und 0°C ist Wasser in einem hexagonalen Gitter als Eis- I_h stabil, andere Formen sind nur metastabil. Bei Temperaturen von über -100°C transformiert sich I_c zu I_h . Im Gegensatz dazu wurde noch nie beobachtet, dass sich I_h in I_c umwandelt.¹⁰ Unter anderen Bedingungen sind verschiedene Eismodifikationen stabil (vgl. z. B. Flechter 1970 oder Hobbs 1974). Das hexagonale Gitter der Sauerstoffatome ist dabei aus 6-Ring-Schichten in Sesselkonformation (siehe Abbildung 8), die auf der c-Achse gestapelt sind, aufgebaut (Basal-Ebene bzw. am Rand Basal-Grenzfläche). Die resultierenden 6-Ringe zwischen den Ebenen haben eine Bootkonformation. Der Abstand zum nächsten Sauerstoffatom innerhalb der Ebene wird a_0

und zu dem nächsten Sauerstoffatom in der nächsten Ebene wird c_0 genannt. Bei einem Verhältnis von $\frac{c_0}{a_0} = 1,633$ liegt eine ideal tetraedrische Struktur vor. Je niedriger die Temperatur, desto geringer die Abstände und desto größer ist die Abweichung von der idealen Tetraederstruktur.^{10,119}

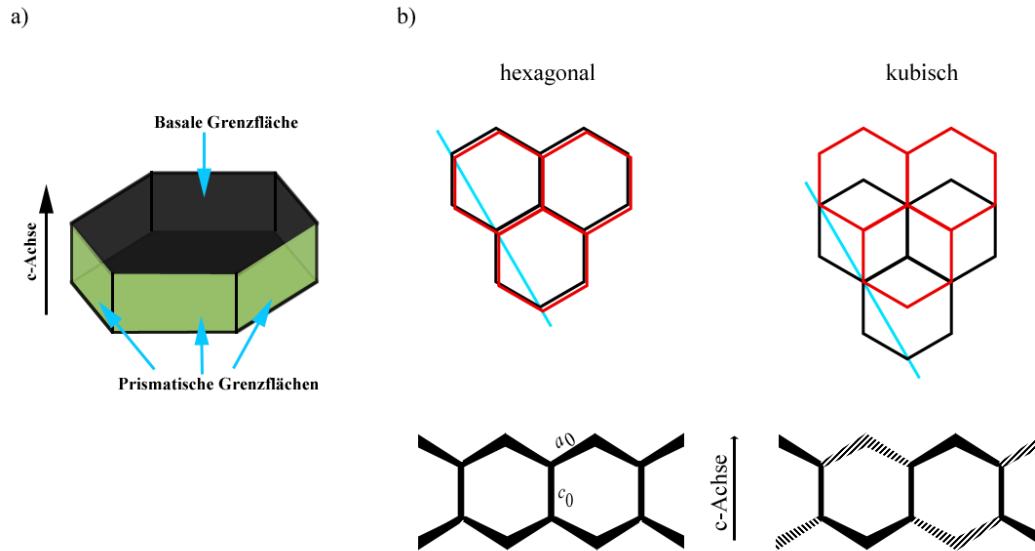


Abbildung 8: Struktur von Eis I_h und I_c : a) Basale und prismatische Grenzflächen des hexagonalen Eises. b) Vergleich zwischen hexagonalem und kubischem Eis. Oben: Aufsicht auf die Basalebene (rot über schwarz), unten: Ansicht entlang der c-Achse (auf blauer Linie): gestrichelt nach hinten versetzt, fett nach vorne versetzt. Auf den Ecken befinden sich jeweils die Sauerstoffatome.

Im Gegensatz dazu kristallisiert Eis I_c in Diamantstruktur, d. h. im Vergleich zu I_h ist jede 6-Ring-Schicht um den halben Durchmesser verschoben.¹⁰ Unter natürlichen Bedingungen existiert es auf der Erde nur in der oberen Troposphäre.^{109,118} Abbildung 8 zeigt den Unterschied der Kristallstruktur zwischen I_c und I_h . Durch die Verschiebung der Schichten haben die Sechsringe entlang der c-Achse nun die Sesselkonformation anstatt der Bootkonformation (I_h). Die Dichte von Eis I_c ist auf Grund der höheren Symmetrie minimal (0,2 %) größer als die Dichte von Eis I_h .¹⁰ Zur genaueren Beschreibung der Eisstruktur werden die Eisregeln nach Bernal und Fowler (BF-Regeln) herangezogen:^{68,120}

1. Jedes Wassermolekül ist so orientiert, dass eines der beiden Wasserstoffatome in Richtung der Sauerstoffatome von zwei der vier tetraedrisch nächsten Moleküle zeigt.
2. Zwischen zwei Sauerstoffatomen befindet sich genau ein Wasserstoffatom.

3. Jedes Sauerstoffatom hat zwei Wasserstoffatome von umgebenden Molekülen als Nachbarn.

Weitere Details zu den beiden wichtigsten Eisstrukturen (I_h und I_c) können den gängigen Lehrbüchern entnommen werden.^{9,10,121}

2.3.1 Punktdefekte und planare Defekte

Die BF-Regeln beschreiben das perfekte Eis, welches so in der Natur nicht vorkommt. Denn durch Punkt- und planare Defekte im Eisgitter werden die BF-Regeln verletzt. So können Punktedefekte zum einen als ionische Defekte in Form von OH^- und H_3O^+ -Ionen vorliegen. Und zum anderen entstehen durch Rotation der Wassermoleküle Orientierungsdefekte (D und L-Defekte),⁽²⁾ sodass entweder null Wasserstoffatome (L wie leer) oder zwei Wasserstoffatome (D wie doppelt) zwischen zwei Sauerstoffatomen platziert sind. Die Sauerstoffatome sind dabei auf den Gitterplätzen anzufinden (Abbildung 9).

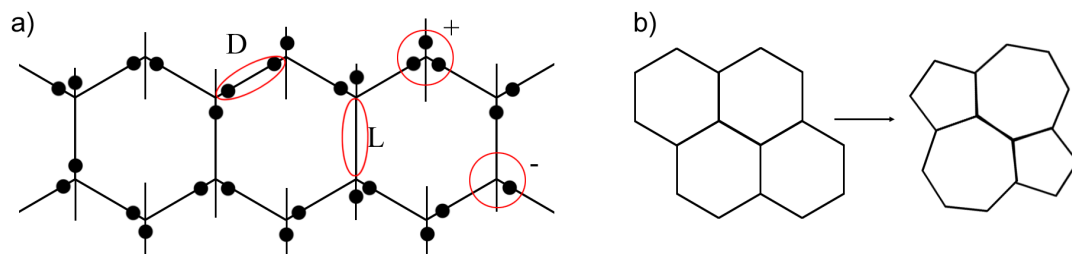


Abbildung 9: Abweichungen von den Bernal-Fowler-Eisregeln. a) Zwei Wasserstoffatome zwischen Sauerstoffatomen (D); kein Atom zwischen Sauerstoffatomen (L); Sauerstoff mit drei Bindungen (+); Sauerstoff mit einer Bindung (-). Die Defekte sind nicht ortsgebunden, sondern können sich innerhalb des Gitters bewegen. Die Sauerstoffatome befinden sich an den Eckpunkten, während die Wasserstoffatome durch Punkte symbolisiert sind. b) Durch Verschieben eines Wassermoleküls werden statt vier Sechsecken je zwei Fünf- und Siebenecke gebildet.

Orientierungsdefekte entstehen immer paarweise an benachbarten Bindungen und können sich durch Rotation wieder eliminieren, allerdings können sie sich auch voneinander weg bewegen. Bei Temperaturen knapp unter 0°C weisen etwa $0,0006\%$ der Bindungen im Eis L- oder D-Defekte auf. Darüber hinaus werden sogenannte 5+7-Defekte beschrieben, welche entstehen, wenn ein Wassermolekül so in den Festkörper eingebaut wird, dass statt der gewöhnlichen Sechseckstruktur ein Fünfring und ein Siebenring gebildet werden.¹²² Die Wassermoleküle im Eis weisen dabei nach Debye eine Rotationsfrequenz

²alternativ: Bjerrumdefekt oder Valenzdefekt

von $0,5 \text{ ms}^{-1}$ auf, welche allerdings temperaturabhängig ist. Je kälter das Eis, desto langsamer relaxieren die Wassermoleküle in Eis.^{10,68,123} „Obwohl Wasser ein exzellentes Lösungsmittel für viele Substanzen ist, sind fast alle nahezu unlöslich in Eis und wenn vorhanden, sind sie als Cluster oder Einschlüsse in das Eis eingebaut.“⁶⁸ Dennoch reagieren die elektrischen Eigenschaften von Eis sehr sensitiv auf kleinste Verunreinigungen, die in das Eis inkorporiert sind, da dadurch wiederum Bjerrum- und ionische Defekte im Eisgitter resultieren. Wasserähnliche Moleküle wie NH_3 , OH^- oder F^- können in geringen Mengen auf den Wassergitterplätzen platziert werden. Größere Teilchen, wie K^+ werden in den Hohlräumen des Eises eingeschlossen.

Weitere Abweichungen vom perfekten Kristallgitter, z. B. die planaren Defekte, entstehen durch den Einbau von Wassermolekülen an anderen Positionen als den idealen. Dabei wird in verschiedene Klassen unterschieden:^{10,68}

- **Stufenversetzung:** Durch Einfügen einer zusätzlichen Reihe von Wassermolekülen, entsteht eine Stufe im Kristallgitter.
- **Schraubenversetzung:** Durch Einfügen zusätzlicher einzelner Wassermoleküle in das Eisgitter wird beispielsweise aus einer 6-Ring-Struktur eine 7-Ring-Struktur, was zu einer Verdrillung des Kristallgitters um die Fehlstellenposition führt.

Per Röntgentopographie können diese Defekte direkt beobachtet werden.^{124,125}

2.4 Gefrieren von Wasser

Neben einer Temperatur unter dem Schmelzpunkt ist zum Gefrieren eine homo- oder heterogene Nukleation vonnöten. Für den weiteren Verlauf der Phasenumwandlung sind die Variation der Form (z.B. Sterne, Sechsecke oder planare Strukturen) und der Geschwindigkeit des Eiswachstums von Interesse. Außer der Temperatur sind insbesondere gelöste Ionen und die Möglichkeit der Wärmeabgabe an die Umgebung, die bei einem kleinen Tropfen sicherlich relativ größer ist als in einem größeren System, die wichtigsten Faktoren für die Eisbildung.

2.4.1 Homogene und heterogene Nukleation

Die Struktur von unterkühltem Wasser weist immer Fluktationen auf.¹⁰ So werden fortlaufend kleine Embryos aus Eis gebildet und abgebaut. Überschreiten diese Embryos eine kritische Größe, so ist es für sie thermodynamisch von Vorteil, weiter zu wachsen und so als Kristallisationskeim zu fungieren.⁹ Dem Enthalpiegewinn durch das Erstarren steht die Grenzflächenenergie gegenüber, die sich durch das Ausbilden der Flüssig-

fest-Phasengrenze entwickelt. Da die freie Enthalpiedichte der festen Phase ΔG_v vom Volumen und die Grenzflächenenergie σ nur von der Oberfläche des Keims abhängig ist (Gleichung 5), überwiegt ab einem kritischen Keimradius⁽³⁾ $r_{krit,keim}$ der Enthalpiegewinn, was dazu führt, dass der Keim weiterwachsen kann. Denn durch weitere Vergrößerung sinkt nun die freie Enthalpie, sodass die Schmelze erstarrt.^{99,100}

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma \quad (5)$$

Je stärker das Wasser unterkühlt ist, desto kleiner ist der kritische Keimradius des Embryos. In aktuellen Studien wird die homogene Nukleationsrate per Density Functional Theorie (DFT) berechnet, aber auch experimentell anhand kleiner, schnell und stark unterkühlter Tropfen per Mikroskop untersucht.^{126–128} Je größer die Unterkühlung ist, desto wahrscheinlicher ist es, dass die kritische Clustergröße überschritten wird und es zu einer homogenen Nukleation kommt. Details hierzu finden sich zum Beispiel in den Arbeiten von Strey und Wölk.^{129,130} Die Nukleationsrate ist nahe der Oberfläche eines Tropfens sehr viel größer (10^{10}) als im Innern, obwohl nur ein geringer Teil der Moleküle sich an der Oberfläche befindet. Dies ist durch die freie Bildungsenergie von einem Eiskeim zu erklären, die an der Oberfläche um den Faktor zwei geringer ist.¹³¹

Die heterogene - also durch einen Fremdkörper ausgelöste - Nukleation ist der homogenen Nukleation gegenüber begünstigt, weil die Grenzflächenenergie zwischen einer festen Oberfläche und dem Keim in den meisten Fällen kleiner ist, als diejenige zwischen Keim und umgebender Flüssigkeit.¹³² In der Natur ist die heterogene Nukleation vorherrschend, da beispielsweise in der Atmosphäre sehr viele Partikel für die Keimbildung zur Verfügung stehen.¹⁰⁰ Erst für Unterkühlungen von mehr als 35 K gewinnt die homogene Nukleation an Bedeutung.^{9,38} Besonders effektiv für die heterogene Nukleation von Eis erweisen sich Substanzen mit möglichst ähnlicher Kristallsymmetrie (hexagonal) und Zelldimensionen (siehe Abbildung 8) a_0 , c_0 , wie andere Eispartikel, Silberiodid (AgI) und Bleiiodid (PbI_2).^{10,133}

2.4.2 Wachstum von Eis aus der flüssigen Phase

Nach der Nukleation ist es für den weiteren Verlauf von immenser Bedeutung, wie kalt das verbleibende Wasser ist: 0 °C (Gleichgewichtsbedingungen), schwach oder stark unterkühlt und ob Ionen im Wasser gelöst sind. Da die latente Wärme ΔH_m durch das Gefrieren frei gesetzt wird, erwärmt sich die Umgebung, aber das Eis wächst nur bei Temperaturen

³Dieser ist nicht mit dem später aufgeführten kritischen Radius r_{krit} zum einstufigem Gefrieren zu verwechseln.

unter dem Schmelzpunkt. Hieraus entscheidet sich dann zum einen, wie schnell die Erstarrung voranschreitet und zum anderen, welche Form die Eis-Wasser-Phasengrenze hat, ob und wie sie sich mit der Zeit verändert. In Abbildung 10 werden thermodynamische und kinetische Einflüsse auf das Wachstum für ein System nahe dem Gleichgewicht und ein unterkühltes System dargestellt. Bei thermodynamischer Kontrolle ist das Wachstum planar, bei kinetischer Kontrolle in einer unterkühlten Flüssigkeit dendritisch. Im Detail heißt das:

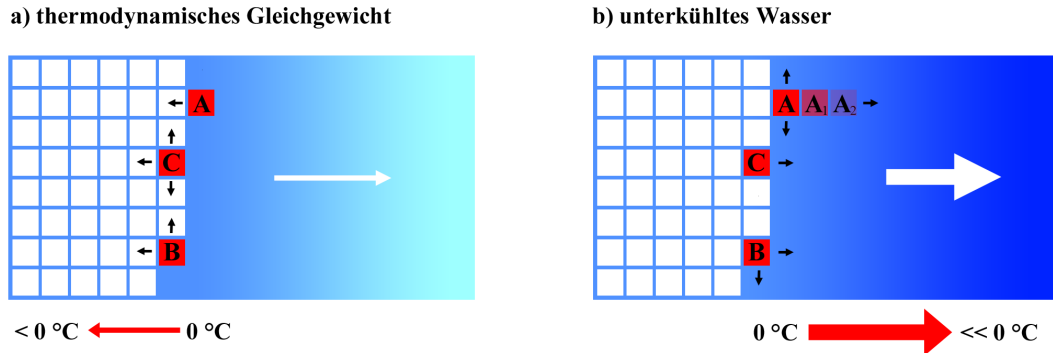


Abbildung 10: Das Wachstum der festen Phase (weiss) kann an verschiedenen Positionen voranschreiten (rot). Je mehr Kontaktflächen zur festen Phase bestehen, desto stärker ist die Position kinetisch im Vorteil ($C > B > A$). **a)**: Nahe am thermodynamischen Gleichgewicht wächst das Eis langsam (dünner, weißer Pfeil) in Richtung der Flüssigkeit. An Position C kann die Wärme am besten in Richtung der festen Phase abgegeben werden. Position A weist nur eine kleine Kontaktfläche (ein schwarzer Pfeil) zum Eis auf und ist daher auch thermodynamisch im Nachteil. Es resultiert ein planares Wachstum. **b)**: ist die Flüssigkeit unterkühlt, ist die Wachstumsgeschwindigkeit größer (dicker, weißer Pfeil). Aber die Wärme fließt nun hier in Richtung der Flüssigkeit (dicker, roter Pfeil), da sie deutlich kälter als 0°C ist. Daher ist hier Position A thermodynamisch im Vorteil, sodass sich eine diffuse oder sogar dendritische Grenzschicht entwickelt.

• System im Gleichgewicht:

Bekanntlich sind Kanten- und Eckplätze (B und C) kinetisch begünstigt, da sie mehr Kontaktflächen aufweisen. Es resultiert also eine kinetische Stabilität mit der Reihenfolge $A < B < C$. Außerdem wird das Wachstum an den kinetisch günstigeren Stellen umso mehr bevorzugt, je größer die Entropiedifferenz zwischen flüssiger und fester Phase ΔS_m ist. Diese ist im Gleichgewicht maximal: $\Delta S_{m,T_m} = \frac{\Delta H_{m,T_m}}{T_m} = 1221 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.⁹⁴ Für tiefere Temperaturen sinkt die Schmelzenthalpie und somit auch die Schmelzentropie auf Grund der unterschiedlichen Wärmekapazitäten (Abbildung 6). Im Gleichgewicht

wird die Wärme in Richtung der festen Phase abgeführt, da dort eine Temperatur $T \leq 0$ °C vorliegt und die Wärmeleitfähigkeit von Eis größer als von Wasser ist.⁹⁴ Folglich wird beim Gefrieren an den Plätzen B oder C die Wärme schneller abtransportiert als an Position A, da dort die Temperaturgradienten größer sind und mehr Kontaktflächen zum Eis bestehen. Aus kinetischen und thermodynamischen Gründen ist das Wachstum an Plätzen B und C also stark privilegiert. Es resultiert also ein stabiles planares bzw. facettiertes Wachstum. Da die Triebkraft sehr gering ist ($\Delta G \approx 0$), erfolgt es relativ langsam.^{99,134} Hobbs et al. geben für planares Eiswachstum bei gleichgewichtsnahen Bedingungen Geschwindigkeiten von etwa 0,1 bis 10 $\mu\text{m/s}$ an.¹⁰ Des Weiteren hängt die Wachstumsgeschwindigkeit von der Orientierung des Eiskristalls ab.^{10,135} Wie in Abbildung 8 beschrieben, wird zwischen basaler und prismatischer Grenzfläche unterschieden. An den prismatischen Grenzflächen ist ein deutlich schnelleres Wachstum gegeben.^{28,135–138} So zeigten Yokoyama et al. durch Experimente auf der Internationalen Raumstation (ISS) sogar, dass bei sehr geringen Unterkühlungen ($< 0,1$ K) das Wachstum nur an prismatischen Grenzflächen stattfindet.¹³⁹ Dies wird unter anderem durch die erhöhte Wärmeleitfähigkeit entlang der c-Achse $\kappa_{s,c}$ begünstigt.^{9,10}

$$\kappa_{s,c} > \kappa_{s,a} \gg \kappa_l \quad (6)$$

Ein weiterer Faktor sind Fremdionen. Sie können die Kristallisation verlangsamen oder in seltenen Fällen auch beschleunigen (Fluorid), da sie die Wärmeleitfähigkeit und die Selbstdiffusion von Wasser beeinflussen und auch einfach eine räumliche Barriere bilden. Bei geringen Konzentrationen ($c < 0,01$ mol/L), wie in der Natur zumeist der Fall, bleibt die Gefriereschwindigkeit von gelösten Salzen allerdings nahezu unbeeinflusst.⁹

• unterkühltes System:

Völlig anders stellt sich die Situation hingegen dar, wenn das System unterkühlt ist. Pruppacher und Klett beschreiben das Wachstum von Eis aus unterkühltem Wasser als nicht regelmäßig, sondern verweisen auf viele ($10^5 \cdot \text{cm}^{-2}$) kleine Ecken und Vertiefungen. Als Ursache hierfür werden Fehlbesetzungen auf Grund von thermischem oder mechanischem Stress angenommen.⁹ Dies ist auch eine Schlussfolgerung neuester MD-Simulationen.¹³⁴ Da sich die Entropiedifferenz zwischen flüssiger und fester Phase nach den Gesetzen von Kirchhoff durch Abkühlen erniedrigt, wird der kinetische Nachteil für den Gitterplatz A nun kleiner und es erfolgen dort mehr Phasenumwandlungen.^{99,110}

$$\Delta S_m(T) = \Delta S_{m,T_m} + \int_T^{T_m} \frac{\Delta c_p}{T} dT \quad (7)$$

Um die Schmelzenthalpie und Schmelzentropie für unterkühltes Wasser zu bestimmen, muss also die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität c_p für die feste Phase, aber auch für die flüssige Phase bekannt sein. So ist die Wärmekapazität von Eis bereits seit längerer Zeit für einen großen Temperaturbereich tabelliert, sie fällt für Temperaturen über 150 K linear ab (Abbildung 6).¹⁰⁸ Dagegen stellt sich für die flüssige Phase - also unterkühltes Wasser - die Situation nicht ganz so einfach dar, denn Wasser lässt sich nicht so einfach beliebig tief unterkühlen. Dennoch sind experimentelle Daten bis 238 K verfügbar.^{106,107} So steigt für unterkühltes Wasser mit abnehmender Temperatur die Wärmekapazität zunächst stark an. Viele Wissenschaftler sind sich einig, dass die molare Wärmekapazität ein Maximum bei etwa 235 K aufweist und für tiefere Temperaturen bis auf das Niveau der Wärmekapazität von Eis absinkt.¹⁰⁹ Ansonsten würde irgendwann durch weiteres Abkühlen der flüssigen Phase die Schmelzenthalpie negativ, was bedeuten würde, dass dann die unterkühlte Phase stabiler als die feste Phase ist.

Zudem wird die Wärme nun hauptsächlich in die flüssige Phase abgeleitet, da diese kälter (unterkühlt ist) als das frisch gebildete Eis (0 °C), d. h. die Position A ist thermisch stabil. Die Phasengrenze bleibt nun folglich nicht planar, sondern entwickelt sich diffus. Die Plätze A1, A2, ... werden jeweils noch besser gekühlt. Mit steigender Unterkühlung ändert sich die Morphologie der festen Phase von planar über zellular bis hin zu einer dendritischen Struktur (Abbildung 11).⁹⁹ Dendritisches Wachstum eines Kristalls ist ein typisches Verhalten für Systeme, die nicht im Gleichgewicht sind.¹⁴⁰ Ob auch im hyperkühlten Bereich noch dendritisches Wachstum die Regel ist, wie von Wilde et al. für eine Metalllegierung beschrieben, oder ein Übergang zum diffusen oder gar planaren Wachstum erfolgt, ist noch nicht gesichert.^{42,111,112} So werden für nicht planares Wachstum kinetische Effekte verantwortlich gemacht.⁴²

2.4.3 Charakterisierung von dendritischen Strukturen

Das altgriechische Wort für Baum $\delta\acute{\epsilon}\nu\acute{o}\rho\omicron\nu$ (dendron) ist, wie sehr gut in Abbildung 11 zu erkennen, namensgebend für diese Morphologie. Da derartige Strukturen auch in anderen Bereichen, insbesondere in der Metallurgie auftreten, sind sie auch schon vielfach untersucht worden. Insbesondere auf die Modelle von Langer und Müller-Krumbhaar (LM-K-Theorie) bzw. Lipton, Kurz und Trivedi (LKT-Theorie) sowie von Xu sei verwiesen.^{99,141–152} Dabei haben sich die Dicke des Dendritenstamms in Form des Spitzenradius r_{den} , der Primärabstand, also der Abstand bis zum nächsten Dendritenstamm L_{prim} , sowie der Sekundärabstand L_{sek} neben der Wachstumsgeschwindigkeit als Kenngrößen etabliert (Abbildung 12). Bezüglich des Primärabstandes kommen alle Arbeiten zu dem gleichen Schluss: mit steigender Gefrierate verringert sich der Primärabstand. Außerdem zeigten

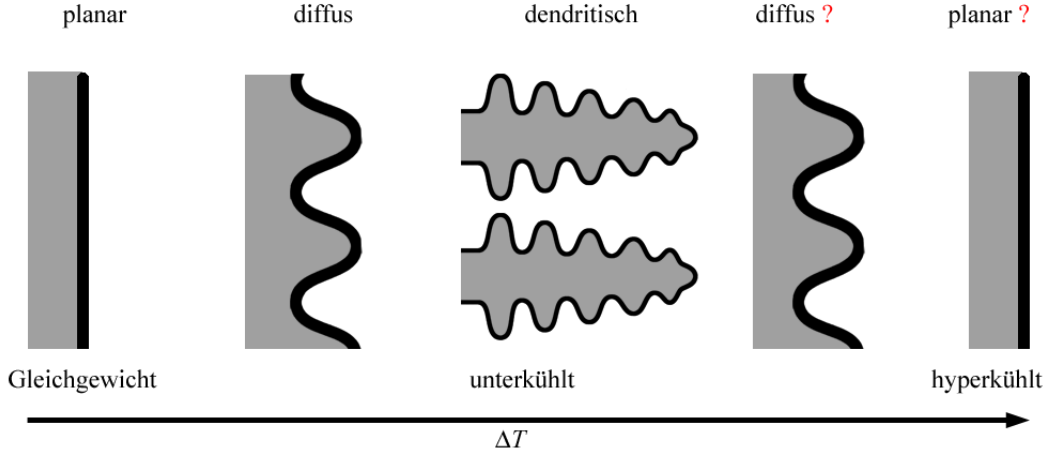


Abbildung 11: Morphologie der Gefrierfront: Übergang von planarem Gefrieren bei geringer Unterkühlung über diffuses zu dendritischem Wachstum großen Unterkühlungen. Einige Substanzen lassen sich soweit abkühlen, dass sie den Bereich der Hyperkühlung erreichen. Ob dann erneut eine Änderung der Morphologie zum diffusen oder gar planarem Wachstum möglich ist noch umstritten.^{42,111}

Glicksman et al., dass jeder Unterkühlung eine einzelne Geschwindigkeit (an der Spitze) und ein einziger Radius an der Spitze des Dendritenstamms zugeordnet werden kann.¹⁵³

Sowohl die Dicke des Dendritenstamms (bzw. der Spitzenradius) als auch die Wachstumsgeschwindigkeit sind durch die Krümmung der Oberfläche des Dendriten limitiert. Denn durch eine konvexe Krümmung K^* wird der Schmelzpunkt des Wassers lokal T_m erniedrigt (Gibbs-Thomson-Effekt).⁹⁹

$$T_m(K^*) = T_{m,0} - \frac{\sigma \Omega_m}{\Delta s_m} \cdot K^* \quad (8)$$

Dabei ist Ω_m das mittlere Molvolumen, σ die spezifische Grenzflächenenergie und Δs_m die Schmelzentropie. Mit $\Gamma = \frac{\sigma \Omega_m}{\Delta h_m}$ ergibt sich ein Zusammenhang zwischen Schmelzpunktniedrigung und der Kapillarlänge Γ , welche in der Regel in der Größenordnung von wenigen Nanometern liegt.⁹⁹

$$T_m(K^*) = T_{m,0}(1 - \Gamma \cdot K^*) \quad (9)$$

Die Grenzflächenenergie sorgt also dafür, dass die Dendritenstämme nicht beliebig dünn werden können. Langer und Müller-Krumbhaar schlagen in ihrer viel diskutierten LM-K-Theorie vor, für das dendritische Wachstum aus unterkühlten Schmelzen ein Stabili-

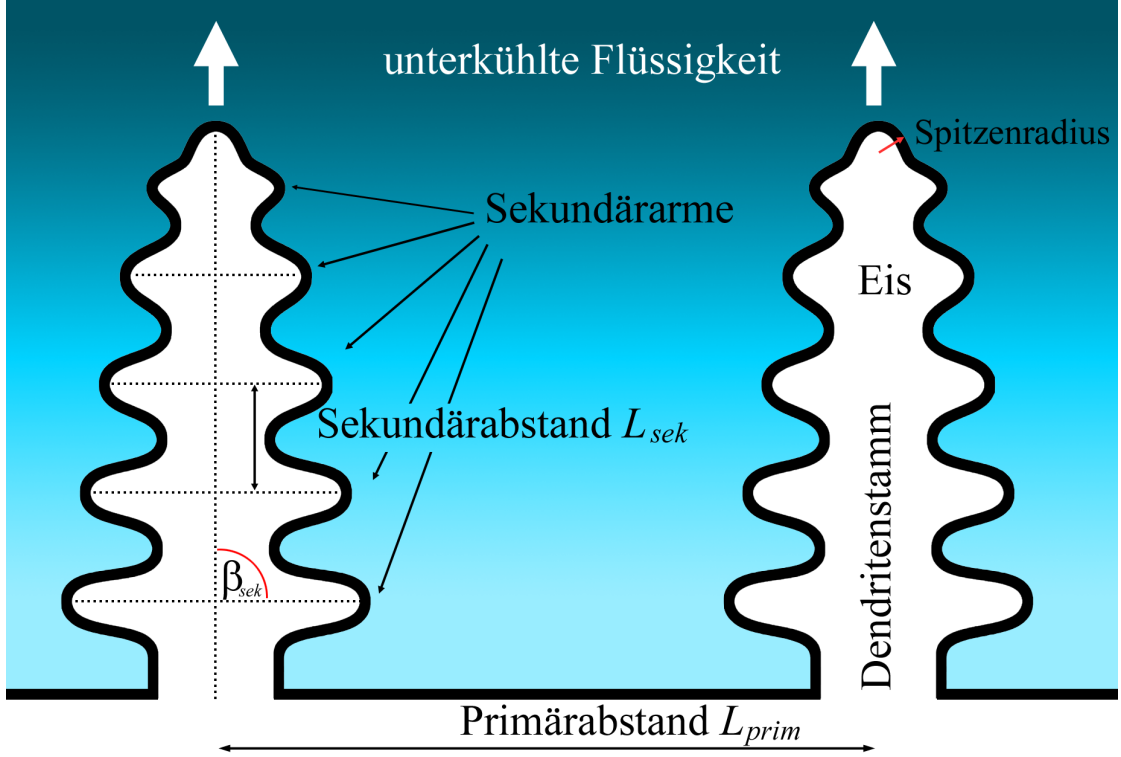


Abbildung 12: Charakterisierung einer dendritischen Struktur (weiss) in einer unterkühlten Schmelze (blau): Die Dicke des Dendritenstamms ist gekennzeichnet durch seinen Spitzenradius r_{den} ; der Abstand zweier Dendritenstämme durch den Primärabstand L_{prim} ; und der Abstand der Sekundärarme durch den Sekundärabstand L_{sek} , sowie dem Winkel zwischen Stamm und Sekundärarm β_{sek} .

tätskriterium der Form

$$u \cdot r_{den}^2 = \text{konstant} \quad (10)$$

zu verwenden, d.h. der Spitzenradius des Dendriten r_{den} vervierfacht sich, wenn die Wachstumsgeschwindigkeit u halbiert wird.^{145,146,154} Des weiteren postulieren sie, dass der Sekundärabstand L_{sek} etwa doppelt so groß wie der Spitzenradius r_{den} ist.¹⁵⁵

$$L_{sek} \approx 2 \cdot r_{den} \quad (11)$$

Einen anderen Ansatz wählt Xu mit der IFW-Theorie⁽⁴⁾, deren Fokus auf der Beschreibung der Verzweigungen und der Dicke der dendritischen Strukturen liegt.^{141–143,146,156,157} Aber Muschol et al. verweisen darauf, dass auch diese Theorien nicht realistisch zur Be-

⁴Interfacial wave theory of solification: Grenzflächen-Wellen-Theorie der Erstarrung

schreibung ihrer Experimente zum dendritischem Wachstum von Butandinitril (Succinonitril) und Pivalinsäure taugen.^{158,159} Außerdem weist Glicksman auf die Substanzabhängigkeit bei der Form der dendritischen Strukturen hin.¹⁵⁹ Nach aktuellem Stand der Forschung wachsen Seitenarme als Resultat von selektiver Verstärkung von thermischen Ungleichheiten an der Gefrierfront. Außerdem zeigen neuste Phasenfeld-Simulationen von Mullins (2015) die Möglichkeit der spontanen Verzweigung von Dendriten bei großen Unterkühlungen.¹⁵⁷ Da die Wachstumsgeschwindigkeit von dendritischen Strukturen eine sehr zentrale Rolle spielt, wird sie gesondert und ausführlich im nächsten Kapitel erläutert.

2.4.4 Wachstumsgeschwindigkeit von dendritischen Strukturen

Die Wachstumsgeschwindigkeit von dendritischen Strukturen u ist seit vielen Jahrzehnten Gegenstand der Forschung.^{40,144,145,150,159–165} Obwohl Glicksman in einem aktuellen Übersichtsartikel (2011) ebenso wie Panofen in seiner Dissertation schreiben, dass „aktuelle Theorien über Dendriten dabei versagen, die beobachteten Phänomene genau zu beschreiben“ folgt eine kurze Betrachtung der wichtigsten Hypothesen, bevor eine neue Theorie zur Voraussage der Wachstumsgeschwindigkeit vorgestellt wird.^{101,159} Viele Modelle basieren auf den Überlegungen von Ivantsov für parabolische Dendriten:¹⁶⁰

$$Iv(Pe) = Pe \cdot e^{Pe} \cdot E_1 = \Delta T \cdot \frac{c_p}{\Delta H_m} \quad (12)$$

Die Ivantsovfunktion Iv ist abhängig von der Pecletzahl Pe , die das Verhältnis aus advektiven und diffusiven Flüssen beschreibt (a = Temperaturleitfähigkeit):

$$Pe = \frac{u \cdot r_{den}}{2 \cdot a} \quad (13)$$

Das Exponentialintegral E_1 ist tabellarisch verfügbar.¹⁶⁶ Sowohl das LM-K- als auch das LKT-Modell beschreiben die Wachstumsgeschwindigkeit u als Funktion der Pécletzahl Pe und dem Materialparameter G :^{144,145,150,163}

$$u(T) = \frac{1}{4\pi^2} \cdot G \cdot Pe^2 \quad (14)$$

Dieser ist als Quotient aus Temperaturleitfähigkeit a und der Kapillarlänge Γ definiert. Dem Modell wird also eine Limitierung der Geschwindigkeit durch Wärmetransport zu Grunde gelegt.^{145,153,163}

$$G = \frac{\alpha}{\Gamma} = \frac{2 \cdot \kappa \cdot \Delta H_m^2}{T_m \cdot \sigma \cdot c_p^2} \quad (15)$$

Neben der Wärmeleitfähigkeit κ , der Wärmekapazität c_p , der Schmelztemperatur T_m und der latenten Wärme ΔH_m geht hier die Oberflächenspannung zwischen fester und flüssigen Phase σ ein. Für geringe Unterkühlungen prognostiziert dieser Ansatz gut die experimentell bestimmten Gefriereschwindigkeiten von verschiedenen unterkühlten Flüssigkeiten. Dies ist in Abbildung 13 für Wasser, Phosphor, Succinonitril und Silizium veranschaulicht.^{21,162,165,167–173} Dort wird auch deutlich, dass das Modell insbesondere für Wasser bei großen Unterkühlungen eine nicht unerhebliche Diskrepanz aufweist.

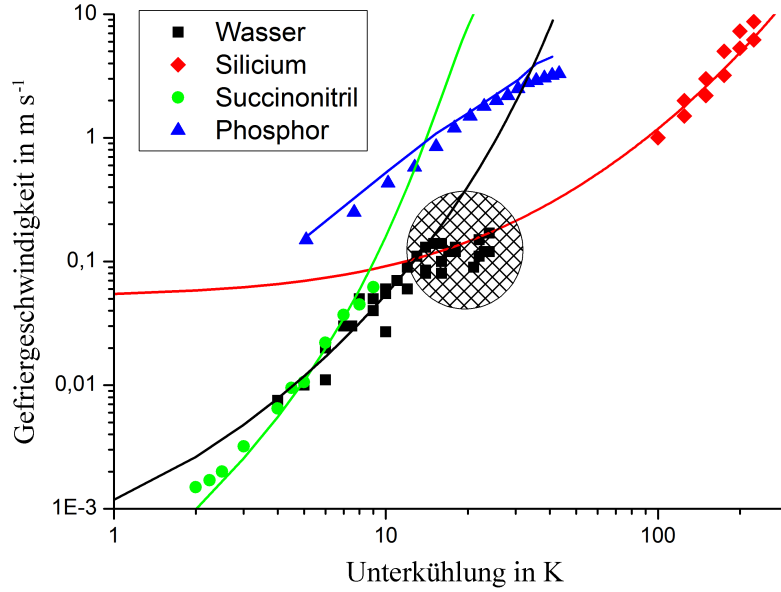


Abbildung 13: Experimentelle Werte für die Gefriereschwindigkeit in vier verschiedenen unterkühlten Flüssigkeiten: Wasser (schwarze Quadrate), Silizium (rote Rauten), Succinonitril (grüne Punkte) und Phosphor (blaue Dreiecke).^{21,162,165,167–173} Die Linien stellen die theoretische Berechnung nach der LM-K-Theorie dar. Der schraffierte Bereich kennzeichnet die Diskrepanz zwischen LM-K-Theorie und experimentellen Werten für stark unterkühltes Wasser.

Andere Wissenschaftler verknüpfen die maximale Gefriereschwindigkeit mit der Schallgeschwindigkeit u_{schall} , die temperaturabhängig ist:^{27,174–178}

$$u(T) = u_{Schall} \cdot f \cdot \left(1 - e^{\left(\frac{-\Delta g_m(T)}{RT} \right)} \right) \quad (16)$$

Hier wird also die thermodynamische Triebkraft, die freie Gibbsche Enthalpiedifferenz ΔG_m , die mit wachsender Unterkühlung immer größer wird, verwendet, um die Gefriereschwindigkeit zu bestimmen. Der Geometriefaktor f gibt den aktiven Anteil der

Oberfläche wieder. Er ist also ein Maß dafür, wie wahrscheinlich es ist, dass das Molekül richtig gedreht ist, um in die feste Phase eingebaut zu werden. Experimentell werden jedoch deutlich geringere Geschwindigkeiten ermittelt als mit dieser Methode prognostiziert werden.

• Ein neues Modell

Zwar berücksichtigt jener Ansatz (Gleichung 16) die thermodynamische Triebkraft, allerdings lässt er außer acht, dass immer nur ein Anteil x von der flüssigen in die feste Phase übergehen kann, weil die Bildungsenthalpie nicht an die Umgebung abgegeben werden kann. Ferner wird als Basis die Schallgeschwindigkeit der jeweiligen Flüssigkeit verwendet, wogegen die bereits vor 100 Jahren postulierte diffusionslimitierte Kinetik für das Wachstum fester Phasen aus der Schmelze nach Wilson und Frenkel unberücksichtigt bleibt:^{40,161,179}

$$u(T) = C \cdot \frac{\Delta T}{\nu} \quad (17)$$

Da die Viskosität ν für niedrigere Temperaturen zunimmt und C eine Materialkonstante ist, die empirisch bestimmt werden muss, ist ein Maximum der Gefriereschwindigkeit für eine materialtypischen Unterkühlung ΔT zu erwarten.¹⁶¹

Während dieser Ansatz durch MD-Simulationen von Weiss et al. bestätigt wird, ist dies für experimentelle Ergebnisse dieser und anderer Arbeiten insbesondere für geringere Unterkühlungen nicht der Fall, denn experimentell wird zunächst ein quadratischer Anstieg der Geschwindigkeit u mit tieferen Temperaturen bestimmt.^{9,29,30}

Es wird daher vorgeschlagen, die Schallgeschwindigkeit u_{Schall} durch eine diffusionslimitierte Geschwindigkeit u_0 nach Stokes und Einstein zu ersetzen. Mit der Definition des hydrodynamischen Radius R_0 und dem Einsteinschen Verschiebungsquadrat ergibt sich:¹¹⁰

$$R_0(T) = \frac{k_B T}{6\pi D(T)\eta(T)} \quad (18)$$

$$u_0(T) = \frac{2D}{R_0} = \frac{12\pi D(T)^2 \eta(T)}{k_B T} \quad (19)$$

Neben der Boltzmannkonstante k_B und der Temperatur T , finden sich hier die temperaturabhängigen Größen Viskosität η und der Diffusionskoeffizient D als Variablen. Da der Diffusionskoeffizient D mit sinkender Temperatur abnimmt und im Gegensatz

zur Viskosität η quadratisch in u_0 eingeht, wird u_0 durch die Diffusion limitiert. (Wilson-Frenkel-Kinetik).¹⁶¹ Die Temperaturabhängigkeit des Selbstdiffusionskoeffizienten D von unterkühltem Wasser wird in verschiedenen theoretischen Publikationen beschrieben. So stützen sich die aktuellsten Arbeiten von Garbacz (2014) aber auch Prielmeier auf ein Vogel-Tammann-Fulcher-Modell:^{103,104,180}

$$D(T) = D_0 \cdot e^{\frac{-F}{T-T'}} \quad (20)$$

Die Fitparameter geben Garbacz und Price mit $D_0 = 4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$; $F = 361 \text{ K}$ und $T' = 173 \text{ K}$ an.¹⁰⁴ Die Viskosität η von unterkühltem Wasser ist bis $\Delta T = 24 \text{ K}$ experimentell bestimmt und lässt sich sehr gut durch folgenden Fit beschreiben:¹⁸¹

$$\eta(T) = 608277,266 \text{ Pa s} \cdot e^{-T/13,282\text{K}} + 0,001 \text{ Pa s} \quad (21)$$

Zusätzlich ist zwingend zu beachten, dass, wie schon angedeutet und in Kapitel 2.5 ab S. 27 detailliert auch in Abhängigkeit von Unterkühlung und Tropfengröße beschrieben, in der Regel nur ein Teil x der unterkühlten Flüssigkeit schnell erstarren kann, da die komplette Erstarrungsenthalpie nicht im System gespeichert werden kann. Zusammenfassend wird daher folgende Gleichung zur Beschreibung der Wachstumsgeschwindigkeit der dendritischen Struktur u vorgeschlagen:

$$u(T) = u_0(T) \cdot f \cdot \left(1 - e^{\left(\frac{-\Delta g_m(T) \cdot x(T)}{RT}\right)}\right) \quad (22)$$

Während durch hohe Unterkühlungen die thermodynamische Triebkraft ΔG und der Eisanteil x ansteigen, sinkt die diffusionslimitierte Geschwindigkeit u_0 wegen der abnehmenden Selbstdiffusion der Wassermoleküle. Der Nachteil des Modells sind die vielen benötigten temperaturabhängigen physikalischen Größen. Aber der große Vorteil ist, dass es nur einen Fitparameter, den Geometriefaktor f gibt, der auch einigermaßen gut abgeschätzt werden kann.

Die Voraussagen zur Wachstumsgeschwindigkeit u nach Gleichung 22 werden in Kapitel 4 insbesondere in Abbildung 37 auf S. 61 mit den experimentell bestimmten Werten aus dieser Arbeit verglichen. Im Anhang ab S. 106 wird außerdem die Gültigkeit dieses neuen Modells anhand anderer Flüssigkeiten gezeigt.

2.4.5 Zwischenstufen

Bereits 1897 beobachtete Ostwald Zustandsänderungen und stellte fest, dass instabile Systeme nicht direkt in den energetisch günstigsten Zustand übergehen, sondern zunächst

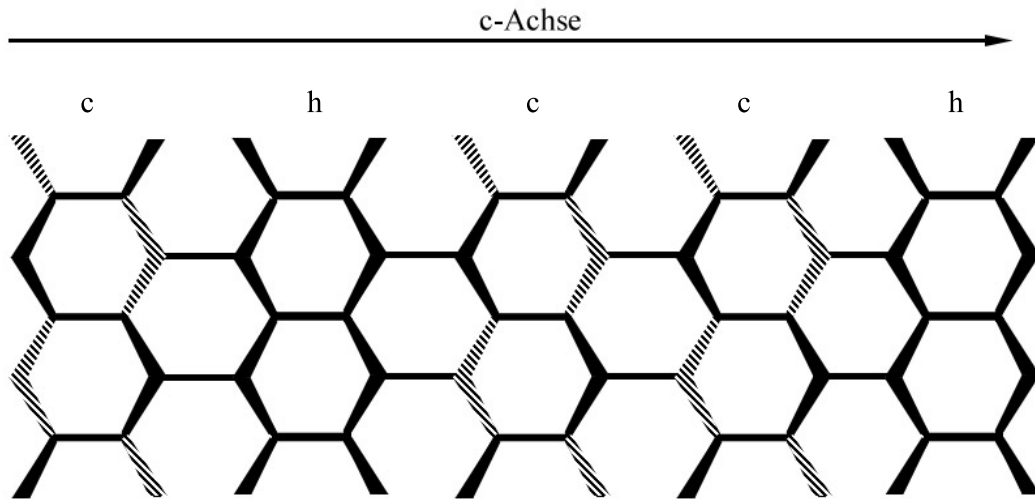


Abbildung 14: Eis I_{sd} (stacking-disordered): unregelmäßige Mischform aus hexagonalem (h) und kubischem (c) Eis.

metastabile Zwischenstufen gebildet werden.¹⁸² So wird dies auch für unterkühltes Wasser geschildert. Hier wird zunächst kubisches Eis I_c gebildet, wie per Röntgenbeugung nachgewiesen ist, bevor es in die thermodynamisch stabilste Form - hexagonales Eis I_h - übergeht.^{109,127,183–186}

Andere aktuelle Arbeiten zeigen anhand von Computersimulationen zum Gefrieren von unterkühltem Wasser, dass zunächst metastabile Eisphasen wie I_{sd} (stacking-disordered) oder I_0 gebildet werden, die dann im weiteren Verlauf in stabile Eisphasen wie I_h oder I_c übergehen.^{183,187,188} Eine schematische Darstellung von Eis I_{sd} findet sich in Abbildung 14. Es besteht aus unregelmäßigen Schichtungen von Eis I_h und I_c im Verhältnis 1:2 bis 2:1.^{73,189} Nach neusten Erkenntnissen von Carr et al. lässt sich Eis I_{sd} einigermaßen gut mittels Ramanspektroskopie detektieren. Die Autoren schlagen vor, ergänzend Kalorimetrie und Beugungsphänomene zu verwenden, um das metastabile Eis in der Erdatmosphäre zu untersuchen.¹⁸⁹ In just veröffentlichten Arbeiten propagieren Hudaib und Molinero anhand von MD-Simulationen einen signifikanten Anteil von I_c ab Wachstumsgeschwindigkeiten von etwa 0,1 m/s und eine dominierende Rolle von I_{sd} ab Wachstumsgeschwindigkeiten von 0,4 m/s.^{190,191}

2.5 Gefrieren von unterkühlten Wassertropfen

Da speziell das Gefrieren von Wassertropfen in der Natur von großer Bedeutung ist, gibt es zu dieser Thematik auch eine Vielzahl an Publikationen, aber auch noch keine Klarheit. Einerseits wird für größere Tropfen ($d \approx 1 \text{ mm}$) ein zweistufiges Gefrieren beobachtet.^{9,21,31–33} Ludlam und etwas später Macklin beschreiben dies bereits vor über 50 Jahren als „nasses“ beziehungsweise „schwammartiges“ Wachstum.^{31,192} Auf der anderen Seite findet dieser Fakt des zweistufigen Gefrierens aktuell auf Seiten von Meteorologen praktisch keine Beachtung, was eine hohe Motivation bedeutet, in dieser Richtung zu forschen.^{9,27,38} Es stellt sich weiterhin die Frage, ob und unter welchen Bedingungen das Gefrieren von atmosphärischen, unterkühlten Wassertropfen in einem kontinuierlichen und gleichmäßigen Prozess möglich ist. So kann ein einstufiger Prozess nur ablaufen, wenn ein Großteil der Schmelzenthalpie ΔH_m an die Umgebung H_{trans} abgegeben wird, da nur ein Teil der Schmelzwärme im Wasser/Eis gespeichert werden kann oder der Tropfen extrem stark bis an die Grenze zur Hyperkühlung unterkühlt ist. Unter Vernachlässigung der Wärmeabgabe an die Umgebung während des Gefrierens - wie für große Tropfen realistisch - kann der adiabatische Eisanteil x_{cp} mit Hilfe einer einfachen Wärmebilanzgleichung bestimmt werden:^{9,21,29}

$$x_{cp} \cdot \Delta H_m = \Delta T \cdot (x_{cp} \cdot c_{p,s} + (1 - x_{cp}) \cdot c_{p,l}) \quad (23)$$

Durch Umstellen der Gleichung wird direkt der adiabatische Eisanteil x_{cp} als Funktion der Unterkühlung ΔT erhalten:

$$x_{cp} = \frac{c_{p,l} \cdot \Delta T}{\Delta H_m + \Delta T \cdot (c_{p,l} - c_{p,s})} \quad (24)$$

In dieser Bilanzgleichung wird nicht berücksichtigt, dass die Wärmekapazitäten und somit auch die Schmelzenthalpie temperaturabhängig sind. Diese Vereinfachung wird durch Einsetzen von der temperaturabhängigen Enthalpie nach Kirchhoff (Gleichung 3, S. 11) verbessert und es resultiert:¹¹¹

$$x_{cp} = \frac{\int_T^{T_m} c_{p,l} dT}{\Delta H_{m,T_m}} \quad (25)$$

Abbildung 15 stellt diese beiden Ansätze zur Berechnung des Eisanteils gegenüber. Für Unterkühlungen bis etwa 10 K stehen beide Berechnungen weitestgehend im Einklang, wobei unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit ein minimal größerer Eisanteil möglich ist. Im Gegensatz dazu ist für hohe Unterkühlungen eine große Abweichung festzustellen, welche sich insbesondere dadurch äußert, dass unter Berücksichtigung der

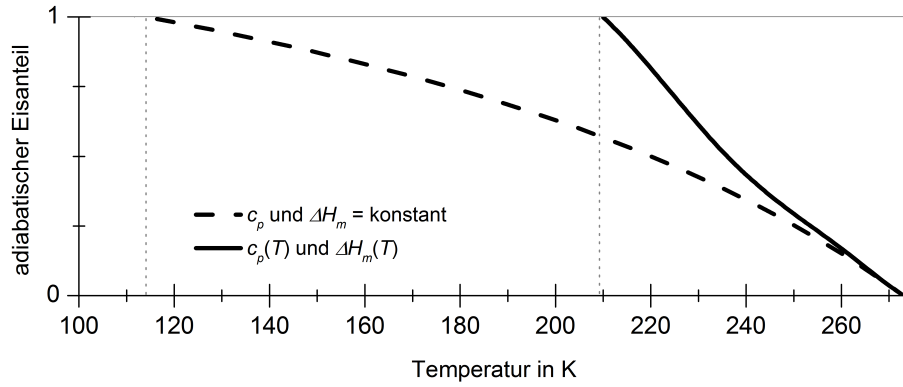


Abbildung 15: Für moderate Unterkühlungen ($\Delta T < 10$ K) kann der adiabatische Eisanteil ($\hat{=}$ speicherbarer Energie/Schmelzenthalpie) auch gut mit der Näherung von konstanter Schmelzenthalpie und konstanter Wärmekapazität berechnet werden (gestrichelte Linie). Für starke Unterkühlungen zeigen sich große Diskrepanzen zwischen vereinfachten und temperaturabhängiger Berechnung (schwarze Linie). Mit Erreichen der Hyperkühlungsgrenze beträgt der adiabatische Eisanteil eins, da die Wärme komplett gespeichert werden kann.

Temperaturabhängigkeiten bereits ab einer Temperatur von etwa 209 K - also knapp 100 K über dem von Pruppacher berechneten Wert - die Hyperkühlungsgrenze erreicht wird.⁹ Ab dieser Temperatur kann das System unabhängig von seiner Größe die komplette Bildungsenthalpie aufnehmen.⁹⁹ Aber auch für Unterkühlungen zwischen 15 und 30 K, welche experimentell gut erreichbar sind, wird unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit nach Gleichung 25 ein signifikant größerer Eisanteil berechnet.

Insgesamt gesehen kann festgehalten werden, dass die Temperaturabhängigkeiten einen extrem großen Einfluss auf den möglichen Eisanteil haben und daher nicht vernachlässigt werden können. Da in der Atmosphäre bisher nur Unterkühlungen bis etwa 40 K gemessen wurden, muss mindestens ein Drittel der durch die Phasenumwandlung freigesetzten Wärme an die Umgebung übertragen werden. Ob, und für welche Systeme dies möglich ist, wird theoretisch (in Kapitel 2.5.2 ab S. 30) und per FEM-Simulation in den Kapiteln 5 und 6 ab S. 78 untersucht. In allen anderen Fällen spaltet sich das Gefrieren eines unterkühlten Wassertropfens in zwei Stufen auf: in die erste schnelle dendritische Gefrierstufe und in die darauffolgende langsame Gefrierstufe.

2.5.1 Zweistufiges Gefrieren

Das schnelle dendritische Wachstum unterkühlter Wassertropfen ist ein asymmetrischer Prozess, da die Nukleation prinzipiell an jedem Punkt innerhalb des Tropfens beginnen kann und sich von dort aus das schwammartige, dendritische Eis im Tropfen ausbreitet. Ob eine Präferenz für den Nukleationspunkt von unterkühlten Tropfen vorhanden ist, konnten sowohl Gurnanus et al. als auch Suzuki et al. nicht abschließend bestätigen.^{193,194} Eine Nukleation nahe der Tropfenoberfläche durch Kontakt mit einem Keim ist jedoch gut als wahrscheinlichste Variante vorstellbar. Da sich das System nicht im Gleichgewicht befindet, ist die freie Enthalpiedifferenz ΔG zwischen beiden Phasen deutlich größer als Null, sodass dieser Prozess sehr schnell abläuft (innerhalb von wenigen Millisekunden für einen Millimeter großen Tropfen).^{21,29,30}

Der Tropfen weist jetzt eine schwammige Struktur auf und hat sich auf die Schmelztemperatur erwärmt. Im Gegensatz zur ersten Gefrierstufe schreitet die Gefrierfront in der zweiten Gefrierstufe langsam von außen nach innen in symmetrischer Weise voran. Die Triebkraft für die Phasenumwandlung ist nun deutlich geringer, da das System im Gleichgewicht ist. Die latente Wärme muss jetzt komplett an die Umgebung abgegeben werden, da keine Kapazität zu ihrer Speicherung mehr vorhanden ist. Der symmetrische Verlauf tritt jedoch nicht auf, wenn der Tropfen teilweise in Kontakt mit einem anderen Körper ist. Dies kann ein bereits gefrorener Tropfen, aber auch ein anderer kalter Körper sein, wie zum Beispiel die Oberfläche eines Flugzeuges oder Windrades. Nun liegt an der betreffenden Seite ein deutlich anderer Wärmeübergangskoeffizient α vor (Abbildung 16), was zu einem schnelleren Wachstum von jener Seite aus führt (vgl. Experimente C und D). Des Weiteren werden jetzt noch im Tropfen vorhandene gelöste Ionen in unterschiedlicher Weise in das Eis integriert. Dies kann zur Ladungstrennung und damit zu einem elektrischen Potential führen (vgl. WRFP, siehe Kapitel 2.6, S. 32).^{11,22,67}

Natürlich kann es zu Überlappungen der beiden Gefrierstufen kommen, da während der ersten Gefrierstufe langsam von außen eine Abkühlung erfolgt, sodass die zweite Gefrierstufe schon vor Abschluss des dendritischen Gefrierens beginnen kann. Je kleiner ein Tropfen ist, desto größer fällt die Verschmelzung der beiden Gefrierstufen aus.

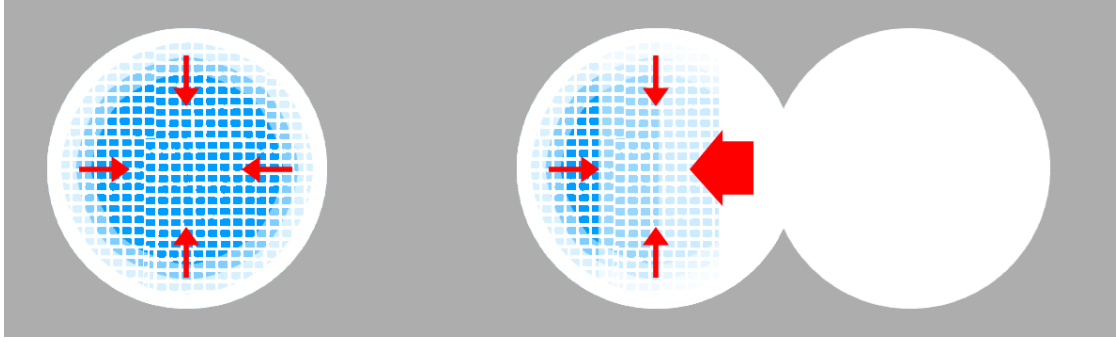


Abbildung 16: Links: Ist ein Tropfen nur von Luft (grau) umgeben, gefriert das verbleibende Wasser in den Hohlräumen des Netzwerkes (blau) symmetrisch und langsam von außen nach innen (rote Pfeile). Rechts: Wenn der Tropfen auf einer Seite Kontakt zu einem kalten Körper hat, z. B. einem Eispartikel (weiße Kugel), gefriert er wegen des lokal deutlich größeren Wärmeübergangskoeffizienten asymmetrisch.

2.5.2 Einstufiges Gefrieren

Ob die Gefrierstufen unter bestimmten Voraussetzungen nicht mehr getrennt vorliegen und somit ein einstufiges Gefrieren eines unterkühlten Wassertropfens möglich ist, kann durch Erweiterung der Wärmebilanzgleichung (23) durch einen Wärmetransportanteil abgeschätzt werden:

$$\Delta H_m - \Delta H_{trans} = \Delta T \cdot (x_{c_p} \cdot c_{p,s} + (1 - x_{c_p}) \cdot c_{p,l}) \quad (26)$$

Damit keine Aufspaltung in zwei Gefrierstufen erfolgt (also $x = 1$), muss also gelten:

$$\Delta H_m = \Delta T \cdot c_{p,s} + \Delta H_{trans} \quad (27)$$

Die mögliche abgegebene Wärme ΔH_{trans} über die Oberfläche des Tropfens A in der Zeit des Gefrierens Δt kann unter folgenden vereinfachenden Annahmen abgeschätzt werden:

- Der Wärmetransport innerhalb des Tropfens ist zu vernachlässigen, da die Wärmeleitfähigkeit dort viel größer ist ($\kappa_s \gg \kappa_{Luft}$)
- Der komplette Tropfen hat nach dem Gefrieren eine Temperatur von 0 °C (adiabatische Erwärmung nach Gleichung (25) und die Umgebung eine Temperatur der ursprünglichen Unterkühlung)

$$\Delta H_{trans} = \alpha \cdot \Delta T \cdot A \cdot \Delta t \cdot \frac{1}{m} \quad (28)$$

Der Wärmeübergangskoeffizient α (zwischen Tropfen und Umgebung) lässt sich durch die Nußelt-Zahl Nu ausdrücken, die zur Beschreibung von konvektivem Wärmeübergang zwischen einer Oberfläche und einem strömenden Fluid dient. Die *Ranz-Marshall-Korrelation* liefert einen Zusammenhang zwischen Nu und der Prandtl-Zahl Pr sowie der Reynolds-Zahl Re , welche wiederum von der Geschwindigkeit der umströmenden Luft u_{Luft} abhängt.^{94,195–197}

$$Nu = 2 + 0,6 \cdot Pr^{0,33} \cdot Re^{0,5} = 2 + 0,53 \cdot \sqrt{\frac{2r \cdot u_{Luft}}{\nu}} \quad (29)$$

Nimmt man eine Luftgeschwindigkeit von Null an und ersetzt die Gefrierdauer Δt durch den Quotienten aus Durchmesser des Tropfens und Gefriergeschwindigkeit $\frac{d}{u}$ sowie die Masse m durch das Produkt aus Volumen V und Dichte ρ , so vereinfachen sich die Gleichungen 28 und 29 mit $Nu = 2 = \frac{\alpha \cdot d}{\kappa}$ zu:

$$\Delta H_{trans} = \frac{6 \cdot \kappa_{Luft} \cdot \Delta T}{\rho \cdot u \cdot r} \quad (30)$$

Die Gefriergeschwindigkeit u ist von der Unterkühlung ΔT abhängig.^{9,40,140,198} Der Eisanteil x_{trans} , der durch Wärmeabgabe in die Umgebung gebildet werden kann, lässt sich aus dem Quotienten von ΔH_{trans} und der Bildungsenthalpie ΔH_m ermitteln. Nicht überraschend begünstigen geringe Gefriergeschwindigkeiten u , kleine Radien r sowie eine kalte Umgebung die Wärmeabgabe an die Umgebung. Erst für Tropfengrößen unter $10 \mu m$ spielt die Kühlung des Tropfens durch die Umgebung eine signifikante Rolle. Je kleiner der Tropfen, desto größer ist jedoch auch die Krümmung der Oberfläche. Dies führt zu einer Schmelzpunktniedrigung durch den Gibbs-Thomson-Effekt, die aber erst im Submillimeterbereich signifikant wird.¹³²

Durch Berücksichtigen der abgegebenen Wärme ΔH_{trans} (Gleichung 30) in der Bilanzgleichung 25 ergibt sich der Eisanteil x als Funktion von Unterkühlung ΔT , Radius r und Gefriergeschwindigkeit u :

$$x = \frac{\int_T^{T_m} c_{p,l} dT}{\left(\Delta H_{m,T_m} - \frac{6 \cdot \kappa_{Luft} \cdot \Delta T}{\rho \cdot u \cdot r} \right)} \quad (31)$$

Insbesondere kann mit dieser Abschätzung aber der Übergang vom zweistufigen zum einstufigen Gefrieren ($x = 1$) überschlagen werden. So folgt mit einer typischen Unterkühlung von 15 K und einer Gefriergeschwindigkeit 0,1 m/s ein kritischer Radius $r_{krit} = 77 \text{ nm}$ bei dem ein Eisanteil von 100 %, also ein einstufiges Gefrieren möglich

ist. Darüber hinaus gilt es unter Umständen den Gibbs-Thomson-Effekt nicht zu vernachlässigen, welcher besagt, dass sich mit zunehmender Krümmung einer Oberfläche (durch Verringerung des Radius) die Schmelztemperatur $\Delta T(r)$ erniedrigt.^{9,132}

$$\Delta T(r) = \Delta T - T_m \cdot \frac{2M\sigma}{\Delta H_m \cdot \rho_s \cdot r} \quad (32)$$

Durch Einsetzen der Dichte von Eis (917 kg/m^3), sowie der Oberflächenspannung zwischen flüssiger und fester Phase σ ($0,03 \text{ J/m}^2$) in obige Gleichung ergibt sich:¹⁹⁹

$$\Delta T(r) = \Delta T - \frac{5,3 \cdot 10^{-8} \text{ K m}}{r} \quad (33)$$

Dies bedeutet erst für Tropfen mit einem Radius von $\approx 50 \text{ nm}$ wird der Schmelzpunkt um 1 K gesenkt. Für größere Tropfen ist daher kein signifikanter Einfluss des Gibbs-Thomson-Effekts auf den möglichen Eisanteil zu erwarten. Vielmehr sind die Unterkühlung ΔT und die Gefriereschwindigkeit u von Relevanz, um ein einstufiges Gefrieren zu ermöglichen.

In den Kapiteln 5 und 6 wird eine FEM-Simulation zur Verfeinerung dieser Überlegungen vorgestellt und ausgewertet, die neben der Berechnung der kritischen Tropfengröße r_{krit} einen differenzierten Blick auf die schnelle Phasenumwandlung eines unterkühlten Wassertropfens erlaubt und mit den hier vorgestellten Ergebnissen verglichen wird.

2.6 Elektrische Effekte beim Gefrieren von Wasser

Es sind zahlreiche elektrische Effekte zwischen flüssiger und fester Phase bekannt. Da das Workman-Reynolds-Freezing-Potential (WRFP) als Anregung für diese Arbeit dient, wird dieses zunächst etwas genauer beschrieben, bevor weitere Beobachtungen zusammengefasst werden.

2.6.1 Workman-Reynolds-Effekt

Bereits Ende der Vierziger Jahre experimentierten Workman und Reynolds mit dem langsamen, einstufigen Gefrieren von wässrigen Lösungen ($u \approx 0,1 \text{ mm/s}$).¹¹ Dabei protokollierten sie zwischen flüssiger und fester Phase eine elektrische Spannung von bis zu 232 V . Abbildung 17 zeigt neben dem schematischen Versuchsaufbau einen typischen Verlauf des WRFP. Eine wässrige, sehr schwach unterkühlte ($\Delta T < 5 \text{ K}$) Lösung wird durch weiteres Abkühlen einer Platinelektrode zu einer gerichteten facettierten Phasenumwandlung gebracht. Zwischen fester und flüssiger Phase wird dann das elektrische Potential gemessen.

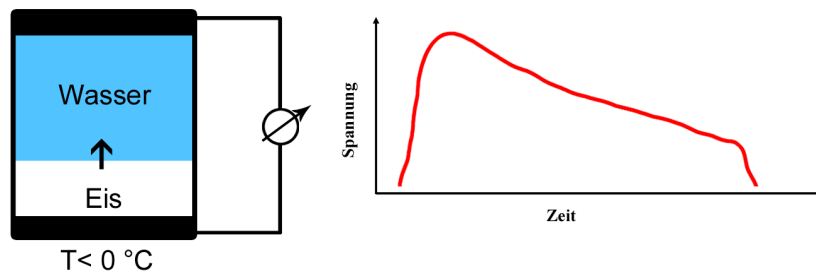


Abbildung 17: Schematischer Versuchsaufbau zur Bestimmung des WRFP: Das System wird über die untere Elektrode (schwarz) gekühlt; das Eis (weiß) wächst langsam in die wässrige Lösung (blau) hinein. Es wird ein typischer Spannungsverlauf (rot) mit einem Maximum kurz nach dem Start und einer Abbruchkante gegen Ende des Gefriervorgangs beschrieben.

Die meisten Ionen verbleiben bei der Phasenumwandlung in der flüssigen Phase, und da die übrigen Ionen in unterschiedlicher Weise in das Eis eingebaut werden, kann sich das WRFP ausbilden. So werden Ammonium und Fluorid-Ionen am besten in das Eis eingebaut, da sie mit ihrem Ionenradius (F^-) und ihrer tetraedrischen Struktur (NH_4^+) besonders gut in das Eisgitter passen.⁹ Das Ammoniumion ist außerdem isomorph zum Hydroniumion und passt daher besonders gut in das Eisgitter. In den meisten Fällen werden Anionen besser in das Eis eingebaut als Kationen. Neben der Art der Ionen ist deren Konzentration von großer Bedeutung für die Größe des Effekts.⁹ So sind zu große Konzentrationen störend für den Effekt ($> 10^{-2}$ mol/L) und zu kleine Konzentrationen nicht ausreichend ($< 10^{-5}$ mol/L). Außerdem ist der Effekt größer, wenn das Eis in Richtung der Basalebene (c-Achse) wächst.⁶⁷ Lodge, Baker und andere stellten fest, dass der Effekt bei einer bestimmten (abhängig von Ionenkonzentration) Gefriereschwindigkeit maximal ist.²⁰⁰ Wilson und Haymet verweisen zum einen auf die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskonstanten und zum anderen auf die Abhängigkeit des maximalen Effekts von der Wachstumsgeschwindigkeit, je schneller das Eis wächst, desto schneller wird auch das Maximum des Effekts erreicht (vgl. Abbildung 17 rechts).²²

2.6.2 Andere elektrische Effekte

- **Thermoelektrische Effekte:** Bereits 1821 entdeckte Thomas Seebeck zufällig, dass eine Potentialdifferenz in einem Material gemessen werden kann, wenn zwischen beiden Punkten ein Temperaturgradient besteht. Da H^+ -Ionen eine größere Beweglichkeit als OH^- -Ionen aufweisen, wird bei Vorhandensein eines Temperaturgradienten ein Protonenüberschuss in der kälteren Zone resultieren. Die Größe des

Effekts ist materialabhängig, für Wasser gilt:^{9,10,201}

$$\frac{dU}{dT} = 1,9 \text{ mV K}^{-1} \quad (34)$$

Daraus folgt eine maximale Spannung von etwa 100 mV bei der größtmöglichen Temperaturdifferenz in einem System mit unterkühltem Wasser. Brooks erwähnte 1958 erstmals den thermoelektrischen Effekt in Eis, dabei sammelt sich im wärmeren Eis ein Überschuss an negativen und im kälteren an positiven Ladungen an.²⁰² Latham und Mason bestimmten den thermoelektrischen Effekt in Eis, welches mit NaCl, HF und CO₂ versetzt war.²⁰³ Er liegt im Bereich von etwa 10 mV für pures Eis und wird durch Kontaminationen leicht erhöht.²⁰⁴

- **Kontaktpotential:** Andere Experimentatoren (1978–1992) verweisen auf unterschiedliche Oberflächenpotentiale von Wasser und Eis. Als Anhaltspunkte für ihre Annahme dienen ihnen folgende Beobachtungen: Trifft ein Eispartikel auf einen unterkühlten Tropfen und löst so eine Nukleation mit anschließendem diffusem Wachstum aus, ist die Eisoberfläche positiv geladen, außer bei niedrigen Unterkühlungen ($< 3 \text{ K}$). Beim Verdampfen hingegen ist die Oberfläche negativ geladen. Allerdings ist bisher keine umfassende Theorie vorhanden, um ihre Vermutungen gut zu beschreiben.⁹
- **Oberflächenpotential:** Takahashi et al. beschreiben ein kleines elektrisches Potential zwischen Eis und Wasser beim Schmelzen von Eis (100 mV). Sie vermuten die höhere Konzentration von H^+ und OH^- Ionen in der flüssigen Phase sowie die erhöhte Mobilität der Protonen in der festen Phase als Ursache für das negative Potential im Wasser.^{57,205,206} Ein ähnliches Verhalten zwischen Eis und flüssiger Wasserschicht wird auch für das Wachstum von Eis aus der Gasphase beschrieben, wobei hier negativ geladene Fehlstellen der Oberfläche des Eiskristalls als Ursache vermutet werden.^{10,207,208}
- **Ladungstrennung durch Reibung:** Durch Reibung zweier Eisstücke gegeneinander können elektrische Ladungen getrennt werden, sodass eine Spannung von etwa 100 mV registriert werden kann.^{209,210} Laut Magono und Shio ist die Richtung des Ladungstransfers stark temperaturabhängig. Bei Temperaturen unter $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ wird das wärmere Eis negativ aufgeladen, bei Temperaturen über $-5 \text{ }^\circ\text{C}$ wird es dagegen positiv aufgeladen.²¹¹ Allerdings interpretieren beispielsweise Latham und Mason diesen Effekt thermoelektrisch.⁵⁹ Aber Takahashi konnte zeigen, dass durch Reibung von Eis an dessen Oberfläche paarweise D- und L-Defekte entstehen und dass

sich durch die größere Beweglichkeit der D-Defekte im Eis eine Potentialdifferenz ausbildet.²⁰⁶

- **Fehlstellen:** Keith und Saunders diskutieren den Einfluss von Fehlstellen im Eis bei Kollisionen zwischen zwei Eispartikeln.^{52,58} So können Fehlstellen im Eisgitter mit Konzentrationen von etwa $5 \cdot 10^9 \text{ m}^{-2}$ zwar eine positive Ladung verursachen, wobei die Fehlstellenkonzentration von der Wachstumsgeschwindigkeit abhängt; allerdings sind mobile Ionen im Eis vorhanden, die die Ladungen ausgleichen können. Daher spielt dieser Mechanismus für die Gewitterentstehung vermutlich keine Rolle, könnte aber in anderen Flüssigkeiten von Bedeutung sein (z.B. auf anderen Planeten).
- **Eissplitter Aufladung / Hallet-Mossop-Eis-Multiplizierung:** Das Zersplittern von Eispartikeln wird schon lange als eine mögliche Ursache für das Aufladen von Eispartikeln diskutiert.^{52,59,62,63} Beim Aufprall eines moderat ($\Delta T = 3\text{--}8 \text{ K}$) unterkühlten Wassertropfens auf einen Eispartikel, gefriert schlagartig die Oberfläche des unterkühlten Tropfens. Als unmittelbare Folge zerplatzt dieser auf Grund der Dichte des eingeschlossenen Wasseranteils und winzige Tropfen werden hinausgeschleudert. Die nun sehr viel kleineren Partikel gefrieren nun auch schnell und wachsen in Anwesenheit von Wasserdampf schnell an. Außerdem weisen sie eine negative elektrische Ladung von etwa 10^{-16} C auf, während der Rest des ursprünglichen Tropfens über eine entsprechend positive Ladung verfügt. Interessanterweise sind die Vorzeichen der Ladungen andersherum, wenn kein Dampf anwesend ist.⁶³ Die so getrennten Ladungen sind allerdings zu klein, um allein für den Aufbau des Spannungspotentials in Gewittern verantwortlich zu sein.⁵²
- **Schmelzeffekte:** Dinger und Gunn schlagen einen Ladungstransfer durch Schmelzen vor.⁶¹ So wird beim Schmelzen eines Eispartikels eine Konvektion innerhalb des Tropfens beobachtet, die negative geladene Tröpfchen durch zerplatzende Luftbläschen herausschleudert.⁵²
- **sonstige Gefrierpotentiale:** Besondere Erwähnung soll hier die Arbeit von Pruppacher, Steinberger und Wang erhalten, da ihre Versuche aus dem Jahre 1968 denen dieser Arbeit sehr ähnlich sind. Beim Gefrieren unterkühlter ($2\text{--}11 \text{ K}$) wässriger Lösungen in einem per Ölbad gekühltem Polyethylen-Zylinder ($d = 3 \text{ mm}$; $l = 30 \text{ cm}$) wird das elektrische Potential zwischen den Enden der Probe aufgezeichnet.²¹² Die Autoren berichten von Spannungen von bis zu 10 Volt, die von der Ionenkonzentration (maximal für Konzentrationen zwischen 0,01 und 1 mmol/L) und Art abhängig

sind. Außerdem wird - anders als etwa beim WRF - zu Beginn und zum Ende der Phasenumwandlung eine maximale Potentialdifferenz beobachtet (jeweils mit umgekehrtem Vorzeichen). Die Autoren erklären den Effekt wie folgt: "Das schnelle Ansteigen des Gefrierpotentials unmittelbar nach der Nukleation des Eises in der unterkühlten Lösung an einer der Elektroden ist das Resultat des spontanen Wachstums von Eis entlang der Elektrode und dem selektiven Einbau der Ionen in das Gitter der dünnen Eisschicht. Diese kurze erste Phase elektrischer Aktivität wird gefolgt von einer zweiten, welche in dem Moment beginnt, in dem die Dendriten von der Eis bedeckten Elektrode weg in die unterkühlte Lösung wachsen. An der Oberfläche jeder dieser spontan wachsenden Eiskristalle werden Ionen selektiv in das Eis inkorporiert und dadurch eine Raumladung im Eis erzeugen. Diesem starken Trennungsmechanismus wirkt ein kraftvoller Rekombinationsmechanismus hinter der Spitze der Dendriten entgegen."²¹² Für höher konzentrierte Lösungen werden nur sehr kleine Gefrierpotentiale gemessen ($c > 0,01 \text{ mol/L}$), was mit der großen Leitfähigkeit jener Lösungen erklärt wird. Auch Dawson und Hutchinson präsentieren kurz danach eine Arbeit mit ähnlichem Versuchsaufbau.¹⁴ Ihre zylindrische Zelle ($d = 3,8 \text{ cm}$; $l = 2,2 \text{ cm}$) ist nicht so lang gestreckt wie im Falle von Pruppacher. Außerdem ist eine der Elektroden nicht am Ende des Reaktors, sondern innerhalb der Lösung nahe (13 mm) der Gefrierfront platziert. Das Experiment weist also auch große Überschneidungen mit den Arbeiten von Workman und Reynolds auf, was sich auch in der Form der resultierenden elektrischen Potentiale widerspiegelt (bis 5 V).¹¹ Ebenso liefern Dawson und Hutchinson eine etwas abweichende Erklärung des Effekts: "Nach der Nukleation breitet sich das Eis schnell über die Oberfläche aus und bildet eine Schicht, in der die Ordnung des Kristalls gestört ist."¹⁴ Die Änderung des Potentials mit der Zeit erklären sie mit einer Änderung der Gefriergeschwindigkeit.

3 Experimentelle Methoden und Versuchsaufbau

Da die untersuchten Proben klein und kugelförmig sind, der Nukleationspunkt sowie der weitere Verlauf des Gefrierens nicht vorausszusehen sind, die interessanten dendritischen Strukturen sehr fein sind und außerdem sehr schnell wachsen, werden höchste Anforderungen an die optische Bildaufnahme gestellt. Denn sowohl eine hohe Auflösung bei möglichst großer Schärfentiefe und eine sehr schnelle Aufnahmegeschwindigkeit sind erforderlich. Daher werden die Grenzen des optischen Systems kurz erläutert, bevor die Technik der akustischen Levitation zur kontaktlosen Positionierung samt Kühlsystem und die Temperaturbestimmung anhand der Abkühldauer vorgestellt werden und am Ende des Kapitels der eigentliche experimentelle Aufbau erklärt wird.

3.1 Hochgeschwindigkeitskamerasystem und Beleuchtung

Nach den Theorien von Abbé und Helmholtz sind Auflösungsvermögen AV und Schärfentiefe DOF durch Beugungsphänomene begrenzt, d. h. Punkte werden als Scheibchen abgebildet.^{94,213} Über die numerische Apertur $N.A.$ des optischen Systems, welche aus dem Radius der Linse r , dem Arbeitsabstand $W.D.$ und dem daraus resultierenden halben objektseitigen Öffnungswinkel $\sin \beta$ und dem Brechungsindex n gebildet wird, sowie der Wellenlänge des Lichts λ lassen sich die beiden Größen bestimmen (Gleichungen 35–37).

$$NA = n \cdot \sin \beta = n \cdot \frac{r}{W.D.} \quad (35)$$

Unglücklicherweise ist für ein großes Auflösungsvermögen eine große numerische Apertur von Nöten, wohingegen es sich bei der Schärfentiefe genau anders herum verhält:

$$AV = \frac{N.A.}{\lambda} \quad (36)$$

$$DOF = \frac{\lambda}{(N.A.)^2} \quad (37)$$

Dies wird insbesondere bei kleinen kugelförmigen Objekten (z. B. Tropfen) zum Problem, da hier sowohl eine hohe Auflösung als auch große Schärfentiefe benötigt wird, um das komplette Objekt detailgetreu abzubilden. Die Änderung der genutzten Wellenlängen zur Optimierung von Schärfentiefe und Auflösung bietet zum einen nur relativ wenig Spielraum (400–800 nm) und zum anderen wird durch die Nutzung eines Cut-Off-Filters auch enorm die Lichtintensität verringert (Abbildung 18).^{94,214} Bei guter Auflösung (rot) ist also immer nur ein Bruchteil des Tropfens scharf, da die Schärfentiefe (schwarz) unter

einem Millimeter liegt.

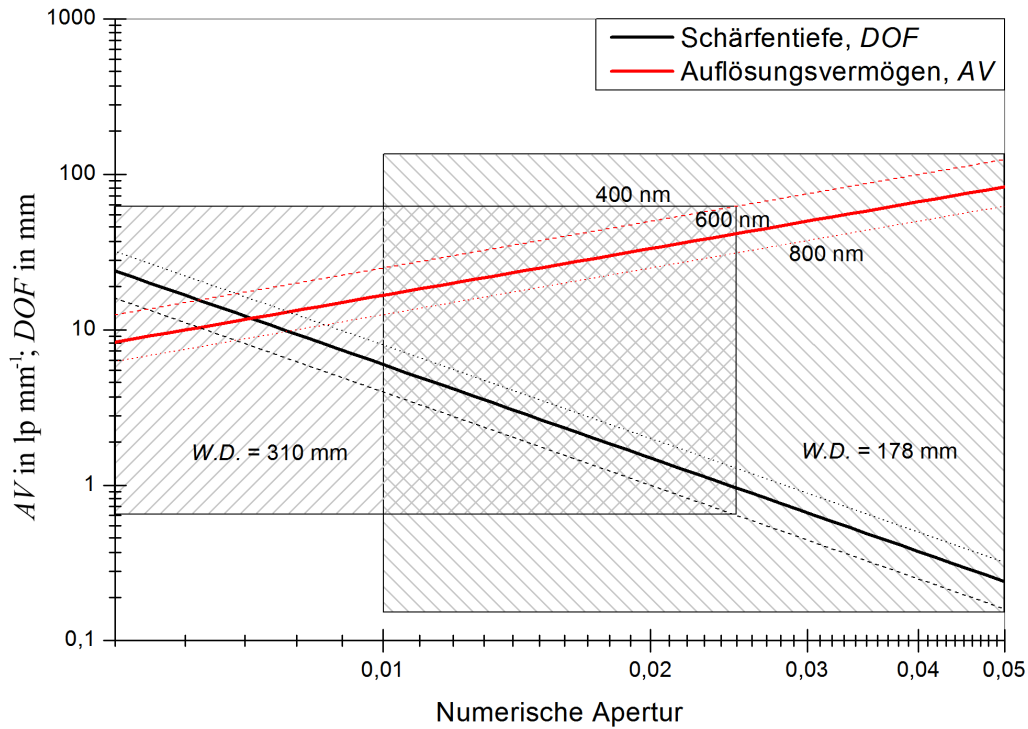


Abbildung 18: Auflösungsvermögen (rote Linien) und Schärfentiefe (schwarze Linien) in Abhängigkeit von der numerischen Apertur und Wellenlänge (400 nm: gestrichelt, 600 nm: Linie, 800 nm: gepunktete Linie) des Lichts. Der dargestellte Ausschnitt gibt den möglichen Bereich der numerischen Apertur im Versuchsaufbau wieder. Die jeweilige Variabilität (grau schraffiert) bei konstantem Abstand $W.D.$ (178 oder 310 mm) ergibt sich durch Abblenden. Der größere Abstand ist experimentell einfacher justierbar, da das Objektiv komplett außerhalb der Klimakammer liegt, reagiert aber empfindlicher auf Schwankungen.

Um die etwa 2–5 mm großen Tropfen bildfüllend aufzuzeichnen, ist bedingt durch die Sensorgröße ($1024 \text{ px} \cdot 0,014 \frac{\text{mm}}{\text{px}} = 14,2 \text{ mm}$) der Hochgeschwindigkeitskamera je nach Tropfengröße eine Vergrößerung von mindestens 2,8X bis 7,1X erforderlich.

Neben Abbildungsgröße und Schärfentiefe sind die Helligkeit und die Schärfe des Bildes für die Qualität der Bildinformationen von zentraler Bedeutung. Um beide Anforderungen zu erfüllen, ist eine sehr gute Beleuchtung notwendig, denn Bewegungen des Tropfens und vor allem innerhalb des Tropfens (bewegende Kristallisationsfront) zeigen sich für Bewegungsunschärfe verantwortlich, die nur durch entsprechend kurze Belichtungszeit t_{EV} unterdrückt werden kann (mit einer Vergrößerung von 2,5X und einer Geschwindig-

keit des Objektes $u = 0,1 \text{ m/s}$ folgt $t_{EV} < 100 \mu\text{s}$). Als zusätzliches Kriterium dürfen die Lichtquellen die Tropfen nicht erwärmen, weshalb Kaltlichtquellen⁽⁵⁾ verwendet werden (Kurbogenlampen *Faseroptik Henning KLQ 350* oder Stroboskope *BVS-II Wotan*), deren Licht per angekoppelter Glasfaser und Vorsatzlinsen auf die Probe fokussiert werden. Im Gegensatz zu den Kurbogenlampen, welche für eine kontinuierliche Beleuchtung sorgen, senden die Stroboskope Lichtblitze mit einer maximalen Frequenz von 200 Hz aus, sodass die Aufnahmegeschwindigkeit limitiert wird. Durch Nutzen eines Funktionsgenerators *HAMEG HM8131-2* in Kombination mit einem Frequenzteilers (Elektronikwerkstatt TU Braunschweig, B. Sladeczek) sowie eines umgekehrten Y-Lichtleiters kann die Geschwindigkeit verdoppelt werden (Abbildung 19). Die deutlich erhöhte Lichtintensität ist selbstredend der Vorteil der Stroboskope gegenüber den Kurbogenlampen, sodass die Belichtungszeit der Kamera reduziert werden kann. Insbesondere für Aufnahmen mit hoher Vergrößerung kann so die Bewegungsunschärfe minimiert werden.

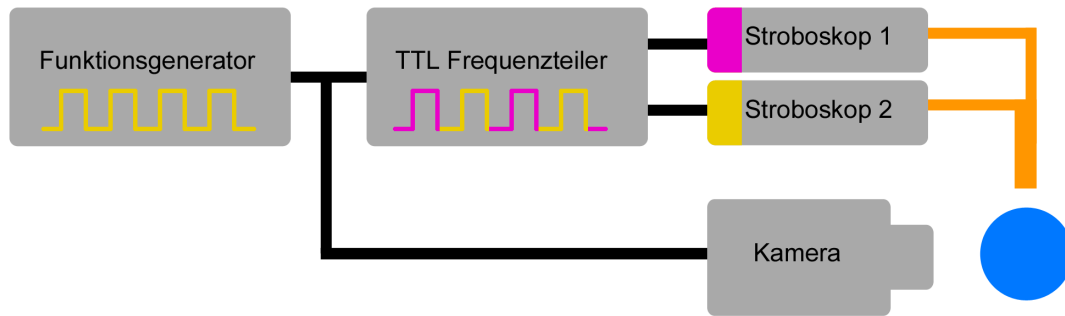


Abbildung 19: Die Begrenzung der Aufnahmegeschwindigkeit durch die maximale Frequenz der Stroboskope (200 Hz) wird durch einen Funktionsgenerator (bis 400 Hz) und einen Frequenzteiler verdoppelt. Der umgekehrte Y-Lichtleiter (orange) beleuchtet die Probe mit einer Frequenz von bis zu 400 Hz, dabei steuern die Stroboskope alternierend (gelb, pink) die Lichtblitze bei. Über den Funktionsgenerator sind die Blitze mit der Hochgeschwindigkeitskamera synchronisiert.

Für eine gleichmäßige Ausleuchtung ist es vorteilhaft, die Probe von verschiedenen Seiten zu beleuchten. Gegenlicht sorgt zwar für eine besonders große Strahlungsintensität auf dem Sensor der Kamera, allerdings eignet sich diese Beleuchtungsart nur, um einen Schattenriss eines Objekts zu beobachten. Eine Beleuchtung aus anderen Winkeln führt zwangsläufig zu weniger Photonen auf dem Sensor der Kamera, da diese nur durch Reflektion dorthin gelangen können; aber dadurch werden Strukturdetails weitaus besser herausgearbeitet. Eine Kombination aus abgeschwächtem Gegenlicht (leichter Winkel

⁵Lichtquelle mit besonders niedrigem Infrarotanteil

und Verringerung der Intensität per Milchglas) und Beleuchtung aus verschiedenen anderen Winkeln erlaubt es, sowohl des Objekt als Ganzes aber auch im Detail festzuhalten. Letztendlich muss die Kamera nicht nur die Möglichkeit der ultrakurzen Belichtungszeit bieten, sondern auch möglichst viele Bilder pro Sekunde (fps) aufzeichnen können, um die schnellen Bewegungen im Tropfen nachzuvollziehen. Da Farbinformationen eher eine untergeordnete Rolle spielen, wird eine schwarz-weiss High-Speed-Kamera *IDT Motion Pro Y4* verwendet, deren Eigenschaften in Tabelle 1 aufgelistet sind.

Tabelle 1: Eigenschaften der Highspeedkamera *IDT Y4 Motion Pro*: Durch Reduzierung der Auflösung sind höhere Aufnahmegeschwindigkeiten (bis 200000 fps) möglich.

u_{max} (Vollbild)	Empfindlichkeit	Auflösung	Pixelbreite	Speichergröße
5100 fps	6000 ASA (s/w)	1024 x 1024 Px	14 μm	8 GB

Ergänzend sei hier noch auf die enorme Steigerung der Leistung kommerziell verfügbarer Hochgeschwindigkeitskameras in den letzten Jahren hingewiesen. Dies ist auf die Entwicklungen in der Informationsverarbeitung zurückzuführen, denn je höher Auflösung und Aufnahmegeschwindigkeit, desto mehr Daten müssen pro Sekunde gespeichert werden. So ist mit der Einführung von USB 3.1 eine Verdoppelung (gegenüber USB 3.0) der Datentransfergeschwindigkeit auf maximal 10 GBit/s möglich.²¹⁵ Das erlaubt z. B. die direkte Speicherung eines Farbfilms mit 24 Bit Farbtiefe und einer Auflösung von 1000x1000 Pixel bei einer Geschwindigkeit von 500 Bildern pro Sekunde. Um höhere Geschwindigkeiten zu erreichen, werden die Daten daher zunächst in einem ultraschnellen internen Zwischenspeicher (dessen Entwicklung natürlich auch rasant voran schreitet) geschrieben und erst nach der kompletten Aufzeichnung auf den Massenspeicher des Computers übertragen. Die Größe des Zwischenspeichers limitiert somit die maximale Dauer der Videosequenz.

3.2 Akustische Levitation

Um Randeffekte zu vermeiden und Naturphänomene im Labor realistisch nachzustellen, gibt es verschiedene Möglichkeiten Proben zu Levitieren⁽⁶⁾. Nach der ersten Erwähnung von kleinen schwebenden Alkoholtropfen in Ultraschallfeldern 1933, wurde das Verfahren der akustischen Levitation insbesondere in der Weltraumforschung genutzt und weiterentwickelt.^{216,217} Hierbei werden die Proben durch Kräfte einer stehenden Longitudinalwelle zwischen Ultraschallwandler (Sonotrode) und Reflektor in der Schwebe gehalten.²¹⁸ Denn die Longitudinalwellen sind Druckwellen, d. h. parallel zur Mittelachse

⁶lat. levitas: Leichtigkeit

wirkt eine axiale Kraft F_z . Sie ist etwa fünfmal so stark wie die senkrecht dazu wirkende radiale Kraft F_r , die durch den Bernoullieffekt verursacht wird. Dies führt dazu, dass flüssige Proben im Levitator deformiert werden und bei zu starkem Schallpegel radial zerreißen. In Abhängigkeit von der Frequenz des Feldes, der Oberflächenspannung und Dichte können flüssige Proben mit einer Größe von bis zu einigen Millimetern verwendet werden. Die maximale Größe der positionierbaren Tropfen ist dabei von der Wellenlänge des Ultraschalls abhängig. Ab einem Durchmesser $d = \frac{\lambda}{2}$ ist die Probe instabil und ab einem Tropfendurchmesser $d = 0,72 \cdot \lambda$ ist die akustische Levitation nicht mehr möglich.²¹⁹ Abweichungen von der idealen Schallwelle, die durch Streuung am Reflektor und der Probe sowie durch radiale Abschwächung hervorgerufen wird, führen dazu, dass einzelne Volumenelemente der Probe durch die entstehenden Strömungen aus ihrer Position heraus gedrängt werden. Dieser Vorgang wird akustische Konvektion genannt.²²⁰ Des Weiteren bilden sich um die Probe herum Wirbelfelder aus. So kann der Stoff- und Wärmetransport an der Probe, um bis zu zehn mal so groß sein, wie in einer ruhenden gasförmigen Umgebung.²¹⁹

Als Erzeuger der Ultraschallwellen werden piezoelektrische Elemente aus Bariumtitanat oder Blei-Zirkonat-Titanat verwendet, die elektrische Wechselspannung in mechanische Kräfte transformieren. Der Reflektor auf der gegenüberliegenden Seite ist optimalerweise konkav gekrümmt und hat einen Krümmungsradius, welcher der doppelten Resonatorlänge entspricht (Abbildung 20). Die Resonatorlänge l_{res} ist variabel und muss den Versuchsbedingungen, gemäß $l_{res} = \frac{\lambda \cdot k}{2} (k = 1, 2, 3, \dots)$ angepasst werden, da die Schallgeschwindigkeit und somit auch die Wellenlänge λ vom Trägermedium und dessen Temperatur abhängig sind. Üblicherweise liegen die Arbeitsfrequenzen zwischen 20 und 100 kHz, also im Wellenlängenbereich von wenigen Millimetern.^{218,221} Zusammen mit der ebenen Sonotrode liegt also eine semifokale Bauweise vor, welche sich für die Probenstabilisierung als günstig erwiesen hat.²²² Die stehende Ultraschallwelle kann aufgrund von Abschwächung und Streuung nicht als ideale Welle beschrieben werden. Insbesondere in den Arbeiten von Tuckermann et al. werden diese Abweichungen vom idealen Verhalten und deren Auswirkungen im System (z.B. erhöhter Stoff und Wärmetransport in levitierter Probe) beschrieben und erklärt.^{220,222–224}

Neben der akustischen Levitation können Objekte auch in elektromagnetischen Feldern in der Schwebe gehalten werden.²²¹ Dies ist allerdings nur mit geladenen Objekten möglich.²²⁵ Auch eine Positionierung durch optische Levitation also durch Strahlungsdruck konzentrierter Laserstrahlung ist eine Alternative. Auf Grund der geringen Kräfte können mit dieser Methode nur sehr kleine Objekte in der Schwebe gehalten werden.²²¹ Aktuelle Arbeiten von Davis et al. zeigen Versuche mit Wassertropfen mit einem Durch-

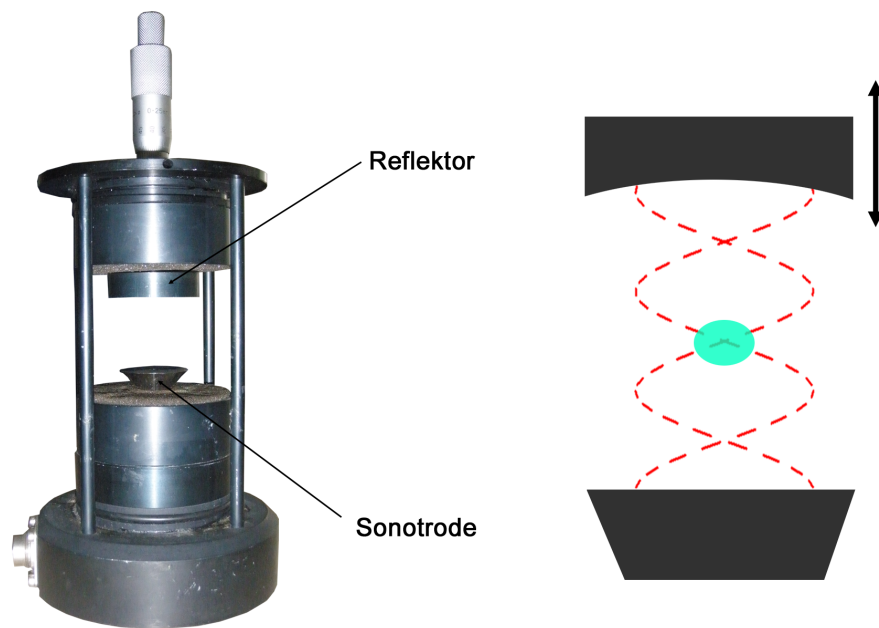


Abbildung 20: Akustischer Levitator Typ Dantec/Invent 13D10 mit einer Frequenz von 20 kHz (links) und Schema (rechts). Die Probe (türkis) kann in einem der Drucknoten (rot gestrichelt) positioniert werden. Der Abstand (Resonatorlänge) zwischen planarer Sonotrode (unten) und gekrümmtem Reflektor (oben) muss per Stellschraube (grau, oben) so eingestellt werden, dass er ein n -faches der halben Wellenlänge des Ultraschalls (abhängig von Temperatur und Medium) beträgt.

messer von $1,5\text{--}25\ \mu\text{m}$, die auf diese Technik zurückgreifen. Für relativ große, nicht immer strahlungsdurchlässige und nicht geladene Objekte wie in dieser Arbeit - nämlich gefrierende Wassertropfen mit einem Durchmesser von etwa 2 mm - ist daher die akustische Levitation die geeignete Methode zur kontaktlosen Positionierung.

3.3 Temperaturbestimmung

Die Observation der Temperaturen in der Kaltgaseinspeisung sowie in der Klimakammer erfolgt immer mit Widerstandsfühlern (Pt100). Dagegen wird die Temperatur des Tropfens mit dünnen Mantelthermoelementen (Typ K, $d = 0,25\ \text{mm}$), welche sehr kurze Ansprechzeiten besitzen, überwacht. Alle Messfühler sind an einen Vierkanaldatenlogger (*Ahlborn Almemo 2590-4S*) angeschlossen, der jede Sekunde die aktuellen Temperaturen an den Computer übermittelt.

Ohne eine teure, hochauflösende Infrarotkamera kann die Temperatur eines sich ab-

kühlenden Tropfens auch kontaktlos bestimmt werden, wenn der Wärmeübergangskoeffizient α (Wasser–Stickstoff) experimentell bestimmt ist (vgl. Gleichung 39). Denn das Abkühlen eines Wassertropfens in einer (großen) Klimakammer kann als Abkühlung eines kleinen Körpers in einem großen Bad beschrieben werden. Hier gilt für das Abkühlen des Tropfens nach Böckh und Wetzel:²²⁶

$$(T_T - T_{K,0}) = (T_{T,0} - T_{K,0}) \cdot e^{-\frac{t \cdot \alpha \cdot A}{m_T \cdot c_{p,T}}} \quad (38)$$

Um die Temperatur des Tropfens T_T nach der Abkühlzeit t zu ermitteln, werden neben dem Wärmeübergangskoeffizienten die Anfangstemperatur des Tropfens $T_{T,0}$, die Umgebungstemperatur in der Klimakammer $T_{K,0}$, die Größe der Oberfläche A , die Masse des Tropfens m_T und die Wärmekapazität des Tropfens $c_{p,T}$ benötigt. Es kann zunächst vereinfachend angenommen werden, dass die Probe kugelförmig ist. Daher kann $\frac{A}{m_T}$ durch

$\frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3 \rho} = \frac{3}{r \cdot \rho}$ substituiert werden, sodass sich die Gleichung 38 zu

$$T_T(t, r) = T_{K,0} + \Delta T_0 \cdot e^{-\frac{t \cdot \alpha \cdot 3}{c_{p,T} \cdot r \cdot \rho}} \quad (39)$$

transformieren lässt und nun eine Abhängigkeit vom Radius des Tropfens r und der Dichte ρ gegeben ist. Allerdings ist zu beachten, dass sowohl Dichte als auch Wärmekapazität von der Temperatur abhängig sind. Während die Dichte von Wasser bei einer Temperatur von 250 K nur marginal auf etwa $0,99 \text{ g cm}^{-3}$ (also um 1 %) sinkt, erhöht sich die Wärmekapazität für moderate Unterkühlungen leicht und bei sehr starken Unterkühlungen sogar um bis zu 20 % auf etwa $100 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (vgl. Abbildung 6).^{109,113,227} Auch die Abweichung von der idealen Kugelform hin zu einem Ellipsoid, welche durch das Ultraschallfeld des Levitators verursacht wird (vgl. Kapitel 3.2), führt zu Abweichungen. Verformt sich die Probe, bleibt das Volumen $V = \frac{4}{3}\pi r_a^2 r_b$ konstant, aber für die Oberfläche A eines abgeflachten Ellipsoids mit den Halbachsen r_a und r_b ($r_a > r_b$) gilt:

$$A = 2\pi r_a^2 \left(1 + \left(\frac{r_b}{r_a} \right)^2 \cdot \frac{\arctan \epsilon}{\epsilon} \right) \quad (40)$$

Die Numerische Exzentrizität ϵ der Ellipse ist definiert als $\epsilon = \sqrt{1 - \left(\frac{r_b}{r_a} \right)^2}$.

Die Erhöhung des Oberflächen-Volumen-Verhältnisses durch Abstauchen der Kugel ($\frac{r_a}{r_b} > 1$) ist in Abbildung 21 im Vergleich zu einer Kugel als f_{ellip} dargestellt.

Aus Abbildung 21 ist ersichtlich, dass bei abgestauchten Ellipsoiden mit $\frac{r_a}{r_b} \approx 1,2$ – 2 , wie im Experiment vorhanden, das Oberflächen-Volumen-Verhältnis so vergrößert wird, dass

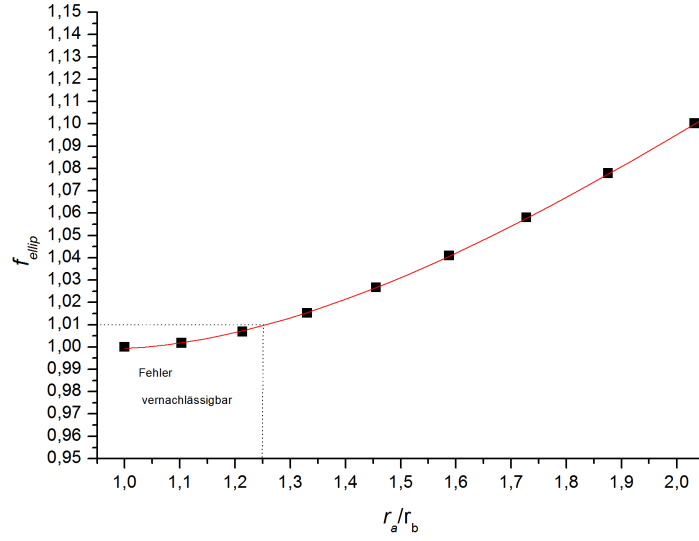


Abbildung 21: Der Deformationsfaktor ist abhängig vom Verhältnis der Halbachsendurchmesser r_a und r_b . Ab einem Achsenverhältnis von $\frac{r_a}{r_b} > 1,25$ ist f_{ellip} größer als 1,01.

es zu einer signifikanten Erhöhung der Abkühlgeschwindigkeit kommt. Daher wird der Korrekturfaktor $f_{ellip} \approx 1.1,2$ und der äquivalente Kugelradius $r_{eq} = \sqrt[3]{r_a^2 \cdot r_b}$ eingeführt, um die korrekte Temperatur des Tropfens zu ermitteln.

$$T_T(t, r_{eq}) = T_{K,0} + \Delta T_0 \cdot e^{-\frac{t \cdot \alpha \cdot 3 \cdot f_{ellip}}{c_{pT} \cdot r_{eq} \cdot \rho}} \quad (41)$$

Des Weiteren sind Wärmeübergangskoeffizienten mit Beteiligung von Fluiden von der Konvektion abhängig. So steigt beispielsweise der Wärmeübergangskoeffizient an einer Hauswand bei Sturm um den Faktor sechs an.⁹⁴ Im Versuchssystem tritt akustische Konvektion auf, denn durch räumliche Abschwächung des akustischen Feldes (Strahlungsdivergenz, Absorption und Streuung) werden einzelne Volumenelemente aus ihrer Gleichgewichtsposition gedrängt, was zu einer Strömung führt.²²² Details zu dem Phänomen der akustischen Konvektion beschreiben beispielsweise Tuckermann, Sutilov und Nyborg.^{222,223,228–230}

Mit Hilfe von Gleichung 41 lässt sich der Wärmeübergangskoeffizient α von Wasser-Stickstoff in der Klimakammer bestimmen. Dazu wird in der Kühlkammer ein Tropfen levitiert und die Temperatur des Tropfens mit einem Mantelthermoelement aufgezeichnet

(Typ K; $d = 0,25 \text{ mm}$), welches so arrangiert ist, dass es den Tropfen berührt (und möglichst gering in diesen eintaucht, siehe Abbildung 22) und die Abkühlkurve protokolliert.

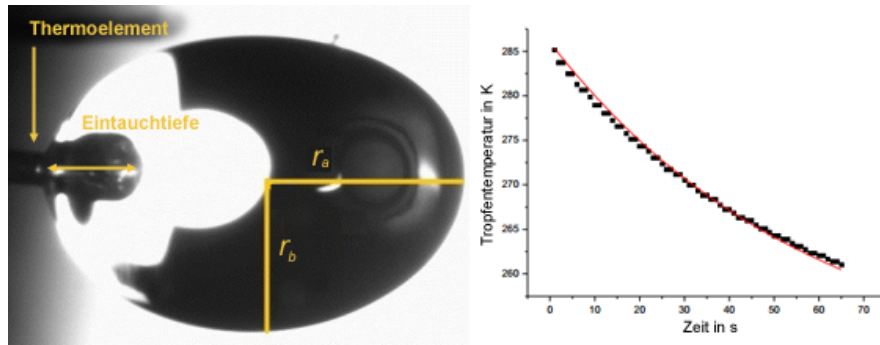


Abbildung 22: Bestimmung des Wärmeübergangskoeffizienten eines levitierten, elliptischen Tropfens. Links: Die Eintauchtiefe des Mantelthermoelementes wird variiert. Eine Positionierung direkt an der Oberfläche ist wegen der Adhäsionkräfte nicht möglich. Rechts: An die Messwerte (schwarze Punkte) wird eine Abkühlkurve nach Gleichung 41 gefittet, um den Wärmeübergangskoeffizienten α zu ermitteln.

Da das Thermoelement die Wärme des Tropfens abführen kann, wird die Eintauchtiefe variiert, um den Wärmeübergangskoeffizienten ohne Kontakt zu extrapolieren (Abbildung 23).

Während die Abkühldauer t relativ gut ($\pm 0,5 \text{ s}$) festgehalten werden kann, ist die Bestimmung der Anfangstemperatur des Tropfens $T_{T,0}$ nicht adhoc möglich. Stattdessen muss auch diese analog per Newtonschem Abkühlgesetz bestimmt werden. Daher ist es auch nötig die Dauer des Einspritzens zu wissen, um so aus der Anfangstemperatur des Tropfens außerhalb der Klimakammer $T_{T,0}$ die Temperatur des abkühlenden Tropfens als Funktion der Zeit zu bestimmen. Je länger die Abkühldauer, desto genauer ist die Abschätzung (ab etwa 1 min etwa $\pm 1 \text{ K}$).

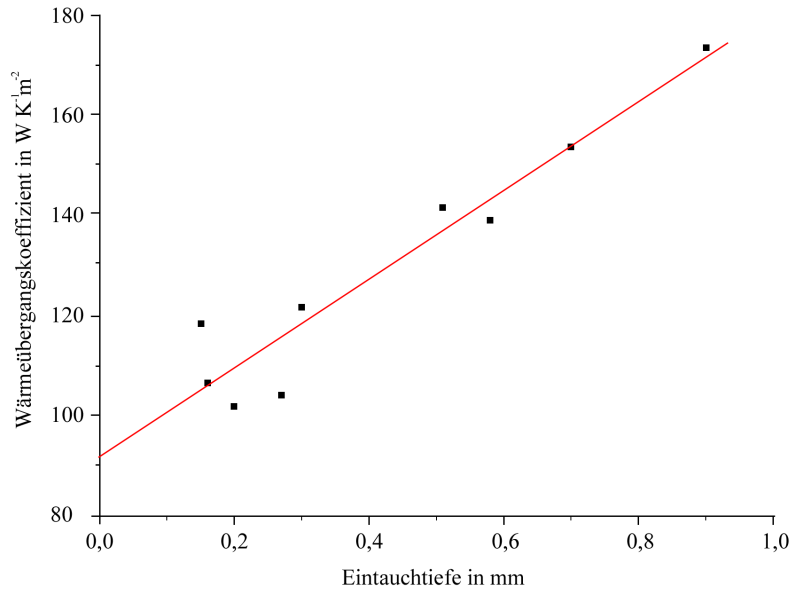


Abbildung 23: Der Wärmeübergangskoeffizient α ist linear abhängig von der Eintauchtiefe des Thermoelements. Es resultiert für den freien Tropfen: $\alpha = (92 \pm 5) \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$

3.4 Grundlegender Experimenteller Aufbau

Als Versuchsreaktor (siehe Abbildungen 24, 25 und 26) dient eine zylindrische, vakuumisolierte Klimakammer mit einem Volumen von 19 L, die in Zusammenarbeit mit *Fa. Voskam* konzipiert und dort gefertigt wurde. Auf Höhe der Probe befinden sich neben dem Sichtfenster, Durchführungen für Beleuchtungen, Messtechnik sowie für eine High-speedkamera. Ausgehend vom Blickfeld der Hochgeschwindigkeits-Kamera *IDT Motion Pro Y4* kann die Probe mit zwei Y-Glasfaserlichtleitern durch maximal vier der fünf Beleuchtungsschächte aus folgenden Winkeln beleuchtet werden (siehe Tab. 1, S. 40): 30° , 60° , 90° , 160° und $172,5^\circ$. Als Kaltlichtquellen dienen zwei Bogenlampen *KLQ-350* und/oder zwei Stroboskope *BVS-II Wotan* (siehe vorherigen Abschnitt). Manueller Zugriff in die Klimakammer ist entweder über den Deckel (PU-Schaum-Isolierung) oder über das Sichtfenster ($d = 71 \text{ mm}$) möglich. Zwei Vakuumpumpen (*Alcatel Pascal 2015 SD* und *ELNOR 350*) sorgen für die Isolierung der Kammer und der Kältemittelzufuhr, indem der Druck im Isolievolumen auf unter $0,05 \text{ Pa}$ reduziert wird. Die mittlere freie Weglänge λ_M ergibt sich mit dem Stoßquerschnitt $\phi = 0,43 \text{ nm}^2$ von Stickstoff, Druck p , Temperatur T und Boltzmannkonstante k_B zu:²³¹

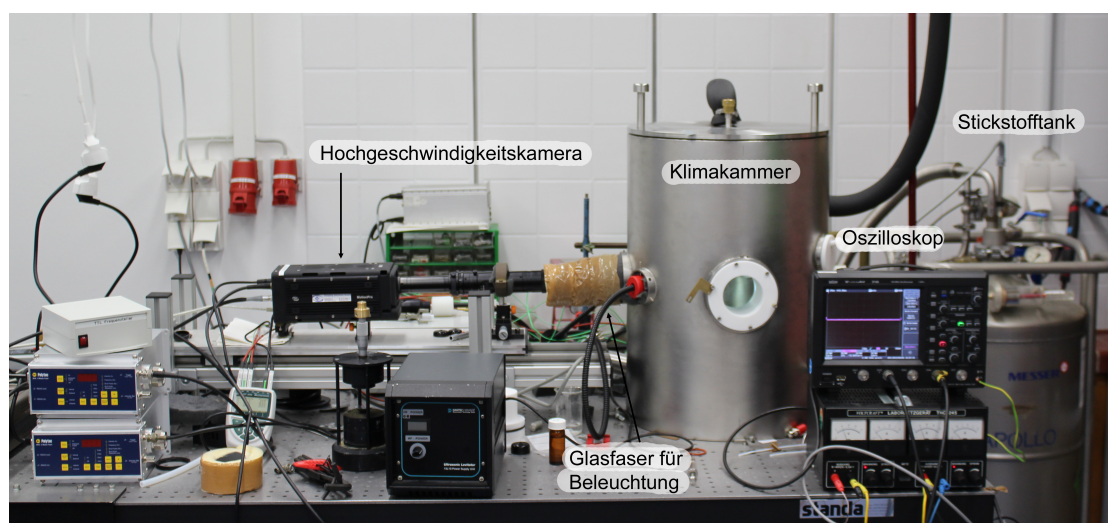


Abbildung 24: Versuchsaufbau: Die zylindrische Klimakammer umgeben von den Messgeräten: Oszilloskop und Highspeedkamera. Der 100L-Dewar muss bei kontinuierlicher Nutzung etwa einmal pro Woche neu befüllt werden.

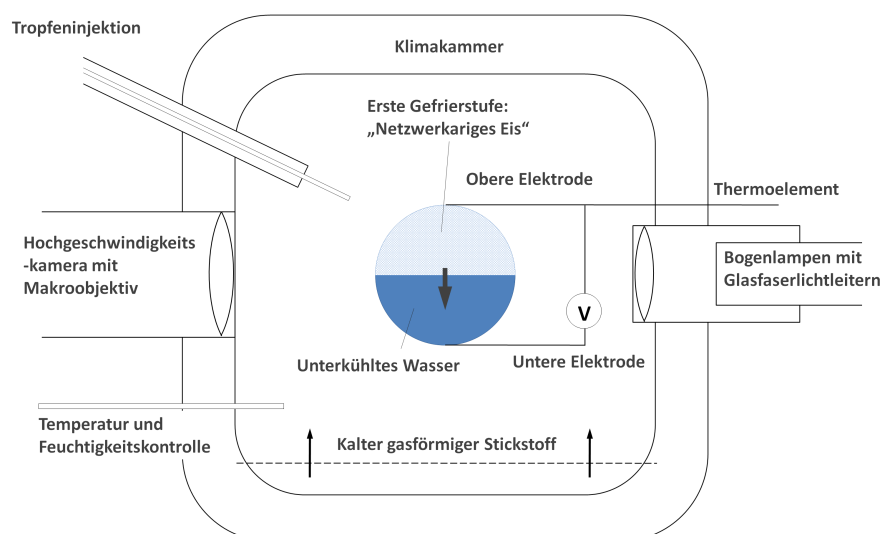


Abbildung 25: Schematischer Versuchsaufbau. Mit Erlaubnis von *J. Phys. Chem. B*, **2014**, *118*, 13629-13635 nachgedruckt. Copyright 2014 American Chemical Society.

$$\lambda_M = \frac{k_B \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \phi \cdot p} \approx 0,13 \text{ m} \quad (42)$$

Die Knudsen-Zahl $Kn^{(7)}$ wird durch das Verhältnis von mittlerer freier Weglänge λ_M und der charakteristischen Länge l (Dicke der Vakuumschicht) wiedergegeben:

$$Kn = \frac{\lambda_M}{l} = \frac{0,13}{0,065} \approx 2 \quad (43)$$

Da $Kn > 1$ ist, wird im sogenannten Knudsenbereich gearbeitet, d. h. die Moleküle stoßen häufiger mit den Wänden als mit anderen Gasmolekülen zusammen.¹¹⁰ Dies führt dazu, dass die Wärmeleitung durch Stöße vernachlässigt werden kann und das erzeugte Vakuum somit gut als Isolator geeignet ist. Der Vorteil gegenüber einer Isolierung mit PU-Schaum ist die geringere Dicke der Isolatorschicht.

Durch kontrolliertes Verdampfen von flüssigem Stickstoff aus einem 100 L Dewar wird ein kalter Gasstrom bereitgestellt, der durch eine Lochrasterplatte im Boden der Klimakammer gleichmäßig verteilt wird. Die Strömungsgeschwindigkeit und Temperatur des Stickstoffs werden mit dem Steuerungsgerät *Vaisala HMI41* und einem Pt1000 Widerstandsthermometer so kontrolliert, dass die Klimakammer z. B. auf -30°C gekühlt wird. Der einstellbare Bereich liegt zwischen -70 und $+70^\circ\text{C}$. Die Wassertropfen werden mit einer Spritze im optischen Zentrum platziert. Anstatt durch die etwas oberhalb der optischen Ebene vorhandene winzige Öffnung mit einer Spritze mit sehr langer Kanüle zu hantieren, hat es sich als praktikabler erwiesen, kurz das Sichtfenster zu öffnen und den Wassertropfen mit einer Spritze mit kurzer Kanüle schnell einzusetzen. Zur Fixierung der Probe kommen vier verschiedene Vorrichtungen zur Fixierung zum Einsatz (Abbildung 27). Entweder wird der Tropfen per Ultraschalllevitator (20 kHz oder 58 kHz, s. o. Kapitel 3.2) kontaktlos in der Schwebe gehalten (A) oder zwischen zwei Elektroden positioniert (B–D), sodass zusätzlich zu der optischen Analyse des Gefriervorgangs elektrische Effekte registriert werden können. Im Experiment A wird die Oberflächentemperatur des Tropfens anhand der Abkühlzeit bestimmt, in den anderen (B–D) über die Mantelthermoelemente ($d = 0,25 \text{ mm}$). Längere Abkühlzeiten haben eine homogenere Temperaturverteilung im Tropfen zur Folge.

Durch eine minimale Vertiefung in den Messingplättchen (Experiment C und D), in deren Zentrum durch eine Bohrung ein Thermoelement ragt, werden die Tropfen per Adhäsion positioniert. Im Gegensatz zum Standardexperiment (B) wird dem System durch die Wärmekapazität des Metalls (C und D) die Gefrierrichtung in der zweiten Gefrierstu-

⁷Nach Martin Knudsen, dänischer Physiker, 1871-1949

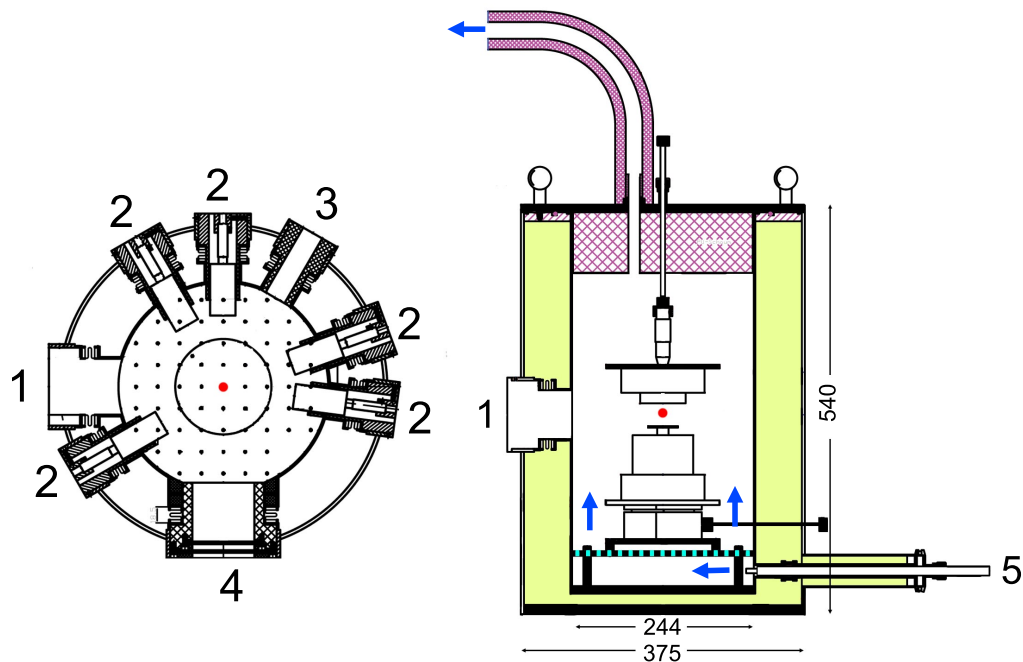


Abbildung 26: Skizze der Vakuum isolierten (gelb) Klimakammer: Links: Aufsicht auf die optische Ebene mit Öffnung für Kamera (1), fünf Öffnungen für Beleuchtung (2), Kabelschacht (3) und Sichtfenster (4). Rechts: Sicht auf die Schnittfläche entlang der optischen Achse mit Öffnung für die Kamera (1). Das Einlassrohr für den kalten gasförmigen Stickstoff (5) endet unter einer Lochplatte (schwarz-türkis), durch die sich das kalte Gas (blaue Pfeile) gleichmäßig in der Kammer verteilt und durch das isolierte Rohr im Deckel entweicht. Der Levitator ist ausbaubar und von außen über Verlängerungen der Stellrädchen bedienbar. Der Deckel ist mit PU-Schaum isoliert (lila). Die Probe (rot) wird im Zentrum der Kammern mit einer Spritze positioniert.

fe aufgezwungen. Minimales Beheizen (0,2 W) per Widerstandsdraht einer Messingplatte fördert die Nukleation an der gegenüberliegenden, kälteren Elektrode (Abbildung 28). Dies wird ausgenutzt, um ein asymmetrisches Gefrieren zu erzwingen (Abbildung 29).

Die elektrische Spannungsdifferenz zwischen den Elektroden (Versuche B-D) wird mit einem digitalen 4-Kanal-Oszilloskop *LeCroy WaveJet 314A* (Abtastrate: 1000000 Messpunkte pro ms; Speichertiefe: 500000 Punkte pro Kanal; Bandbreite: 100 MHz; Eingangswiderstand: auf 100 M Ω erhöht) aufgezeichnet. Ein Kanal des Oszilloskops ist mit dem Trigger der Kamera verbunden, der bei Sichtung der ersten Gefrierstufe manuell ausgelöst wird, um die elektrische Messung mit den Videoaufnahmen zu synchronisieren.

Die Anzahl der Experimente (A) je untersuchter Lösung (NaCl, HCl, NaOH) mit Konzentrationen zwischen 0,001 mmol \cdot L $^{-1}$ und 100 mmol \cdot L $^{-1}$ ist in Tabelle 2 aufgelistet.

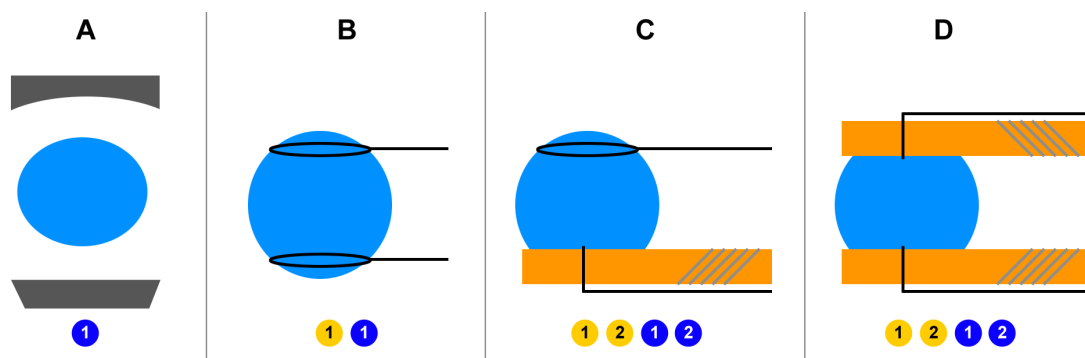


Abbildung 27: Methoden zur Positionierung des Tropfens (blau), schematisch: **A** im Ultraschall-Levitator (grau); **B** zwischen zwei dünnen, ringförmigen Mantelthermoelementen (schwarz); **C** zwischen einem gebogenen Thermoelement und einem beheizbaren (Widerstandsdraht, grau) Messingplättchen (orange) mit eingesetztem Thermoelement; **D** zwischen zwei Messingplättchen, die separat beheizbar sind. Experiment A lässt nur die optische Analyse (blau 1) der ersten Gefrierstufe zu; Experiment B erlaubt die optische und elektrische (gelb 1) Analyse der ersten Gefrierstufe; die Experimente C+D erlauben die optische und elektrische Analyse beider (1+2) Gefrierstufen.

Die Konzentrationsreihen werden durch Verdünnen von Maßlösungen (0,1 mol/L, NaOH und HCl: *Grüssing*, NaCl: *Roth 99,9 % Cellpure* in Wasser HPLC Qualität) mit Wasser (*Roth*, HPLC Qualität) erzeugt.

Tabelle 2: Anzahl der Experimente je untersuchter wässriger Lösung mit Konzentrationen c zwischen $1 \mu\text{mol/L}$ und $0,1 \text{ mol/L}$.

c in $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}
NaCl	19	20	20	20	20	20
NaOH	10	20	20	25	20	41
HCl	8	5	8	20	19	40

Um die Konzentration der durch gelöstes CO_2 (Kontakt mit Luft) enthaltenen Ionen (H^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-}) zu bestimmen und einen Einfluss dieser auf die elektrischen Effekte auszuschließen, wird der pH-Wert bei einer Temperatur von 23°C (*Greisinger GMH 5550*) ermittelt (siehe Tab. 3).

Tabelle 3: pH-Werte der NaCl-Lösungen für Konzentrationen zwischen $1 \mu\text{mol/L}$ und $0,1 \text{ mol/L}$

$c(\text{NaCl})$ in $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
pH-Wert	6,72	6,73	6,77	6,67	6,67	6,70

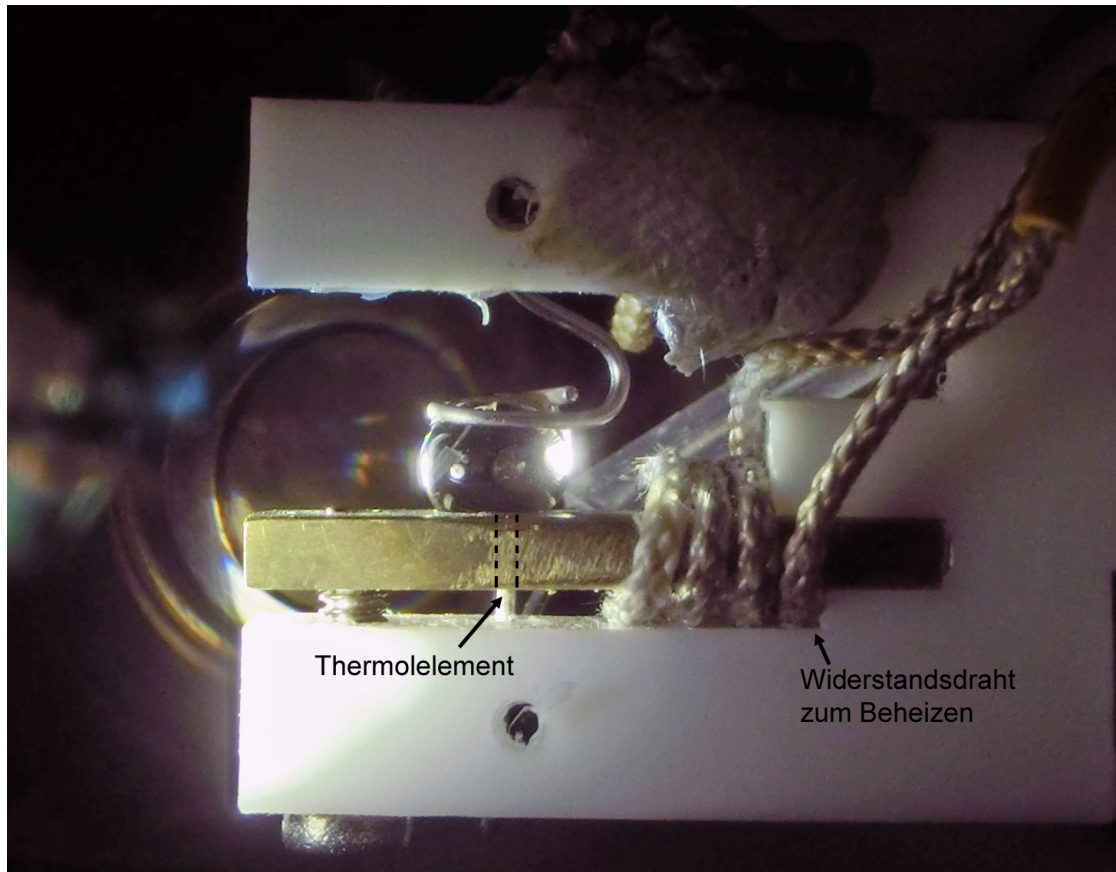


Abbildung 28: Versuchsaufbau C: Tropfen zwischen ringförmigen Mantelthermoelement (oben) und Messingplättchen (unten), um das ein Widerstandsdraht gewickelt ist (weiss), welcher zum Beheizen (auftauen) der Probe verwendet wird.

Aus der Definition des pH-Wertes folgt eine maximale Ionenkonzentration von:

$$c(H^+) = 10^{-pH} \text{ mol L}^{-1} = 10^{-6,67} \text{ mol L}^{-1} = 2,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}. \quad (44)$$

Die Ionenkonzentration wird durch gelöste Gase folglich nur minimal erhöht und ist signifikant geringer als die Konzentration der zugefügten Ionen (HCl, NaOH, NaCl).

Um den Einfluss des elektrischen Dipolmoments und der Acidität auf die elektrischen Effekte beim Gefrieren unterkühlter Tropfen zu prüfen, werden auch andere Flüssigkeiten mit ähnlichem Schmelzpunkt getestet: Nitrobenzol (*Sigma-Aldrich*, 99,5 %) und Dodecan (*Sigma-Aldrich*, 99 %), deren physikalischen Eigenschaften in Tabelle 4 dargestellt sind.

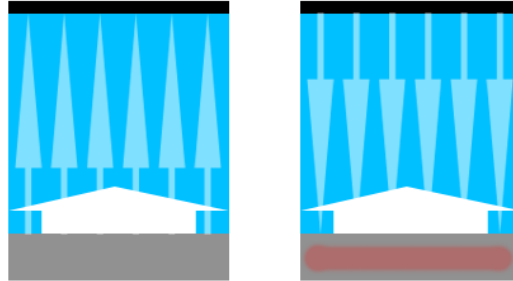


Abbildung 29: Durch leichtes Beheizen (rot, rechtes Teilbild) wird die Wahrscheinlichkeit der Nukleation am Thermoelement (schwarz, oben) erhöht, sodass die Eisfront in der ersten Gefrierstufe (hellblaue Pfeile) sich in entgegengesetzter Richtung zur zweiten Gefrierstufe (weißer dicker Pfeil) durch die Probe bewegt, die wegen der Wärmekapazität des Metalls (grau) immer von dort zum Thermoelement wandert. Ohne Beheizen sind die Richtungen beider Gefrierstufen parallel (linkes Teilbild).

Tabelle 4: Ausgewählte physikalische Eigenschaften der untersuchten Flüssigkeiten

Substanz	Schmelzpunkt ²³² in °C	elektrisches Dipolmoment in $10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}^{-1}$	protisch
Wasser	0	6,2 ²³³	ja
Nitrobenzol (in Benzol)	6	13,3 ²³⁴	nein
Dodecan	−10	0	nein

4 Experimentelle Ergebnisse

Zunächst werden die Ergebnisse der optischen Auswertung in Form von Gefriergeschwindigkeit u und Gestalt des Eises zu Beginn der Phasenumwandlung präsentiert. Im Anschluss werden die Beobachtungen elektrischer Effekte erörtert. Den Abschluss dieses Kapitels bilden die Resultate der FEM-Simulation zum Übergang vom zweistufigen zum einstufigen Gefrieren.

4.1 Optische Analyse beim Gefrieren unterkühlter, wässriger Tropfen

Die Bandbreite (Form und Geschwindigkeit) des Gefrierens unterkühlter, frei schwebender, reiner Wassertropfen (Experiment A) ist in den Abbildungen 30, 31 und 32 dargestellt. Die Nukleation erfolgt dabei an einem zufälligen Ort des Tropfens (i. d. R. an der Oberfläche) und zu einem zufälligen Zeitpunkt, also auch zu verschiedenen Unterkühlungen. Offenkundig ist es für die ersten Momente nach der Nukleation möglich (≈ 2 ms), eine planare, sechseckige oder sternförmige Eisstruktur (sehr selten) zu beobachten. Nicht alle Versuche lassen sich in eine der Klassen einteilen, daher gibt Tabelle 5 nur eine grobe Orientierung über die Häufigkeit wieder. Sternförmige Muster (und ähnliche Formen) sind insbesondere für geringe Unterkühlungen zu beobachten ($\Delta T < 10$ K), sechseckige und planare Strukturen im Anfangsstadium der ersten Gefrierstufe sind dagegen für höhere Unterkühlungen dominant.

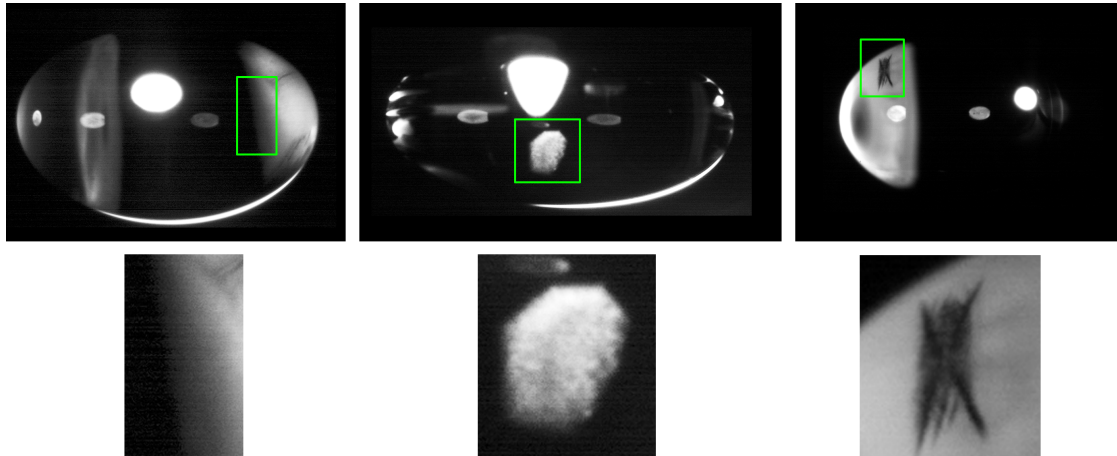


Abbildung 30: Unterschiedliche Geometrien im Anfangsstadium (nach etwa 2 ms) der schnellen Gefrierstufe von reinem unterkühltem Wasser: planare Gefrierfront (links), sechseckige Eisstruktur (Mitte) und sternförmige Struktur (rechts). Bei den anderen hellen Flecken handelt es sich um Lichtreflexe.

Im weiteren Verlauf der Phasenumwandlung zeigt sich bei allen Experimenten ein mehr oder weniger planares Wachstum in den Raum des unterkühlten Tropfens (die Eisfront kann dabei aber durchaus konkav oder konvex gekrümmt sein), bis dieser komplett von einer dendritischen Struktur gefüllt ist.

Tabelle 5: Statistische Verteilung der Gefriertypen (vgl. Abbildung 30): am häufigsten bildet sich zunächst eine sechseckige Eisstruktur, die im Anschluss in den Tropfen hineinwächst. Unter Sonstige fallen z. B. sternartige Strukturen oder Versuchsergebnisse, die sich nicht eindeutig in die anderen beiden Klassen einordnen lassen.

Typ	Sechseck \rightarrow planar	Planar	Sonstige
Anzahl	44	29	17

Die dendritischen Strukturen sind durch Stammradius r_{den} , Primärstand L_{prim} sowie den Sekundärabstand L_{sek} charakterisiert, siehe auch Abbildung 12 auf S. 21. Unter Verwendung einer Nahlinse (2X) ist eine optische 26fache Vergrößerung möglich. Allerdings ist dann zum einen die Temperaturbestimmung anhand der Abkühlzeit nicht möglich (da die Tropfengröße nur ungenau bestimmt werden kann) und zum anderen ist die Schärfentiefe extrem gering, sodass die Wahrscheinlichkeit eine dendritische Struktur scharf abzubilden, sehr gering ist. Um die Belichtungszeit weiter reduzieren zu können ($79 \mu s$), werden zwei Stroboskope vom Typ *Polytec Wotan II* verwendet. Hier fällt auf, dass die Kenngrößen $r_{den}, L_{prim}, L_{sek}$ etwa im Verhältnis 1:4:1 (Abbildung 33) und im Winkel von etwa 90° zwischen Dendritenstamm und Seitenarm auftreten. Einen gewissen Einfluss hat auch die Temperatur: eine geringe Unterkühlung führt in der Regel zu dickeren Dendriten.

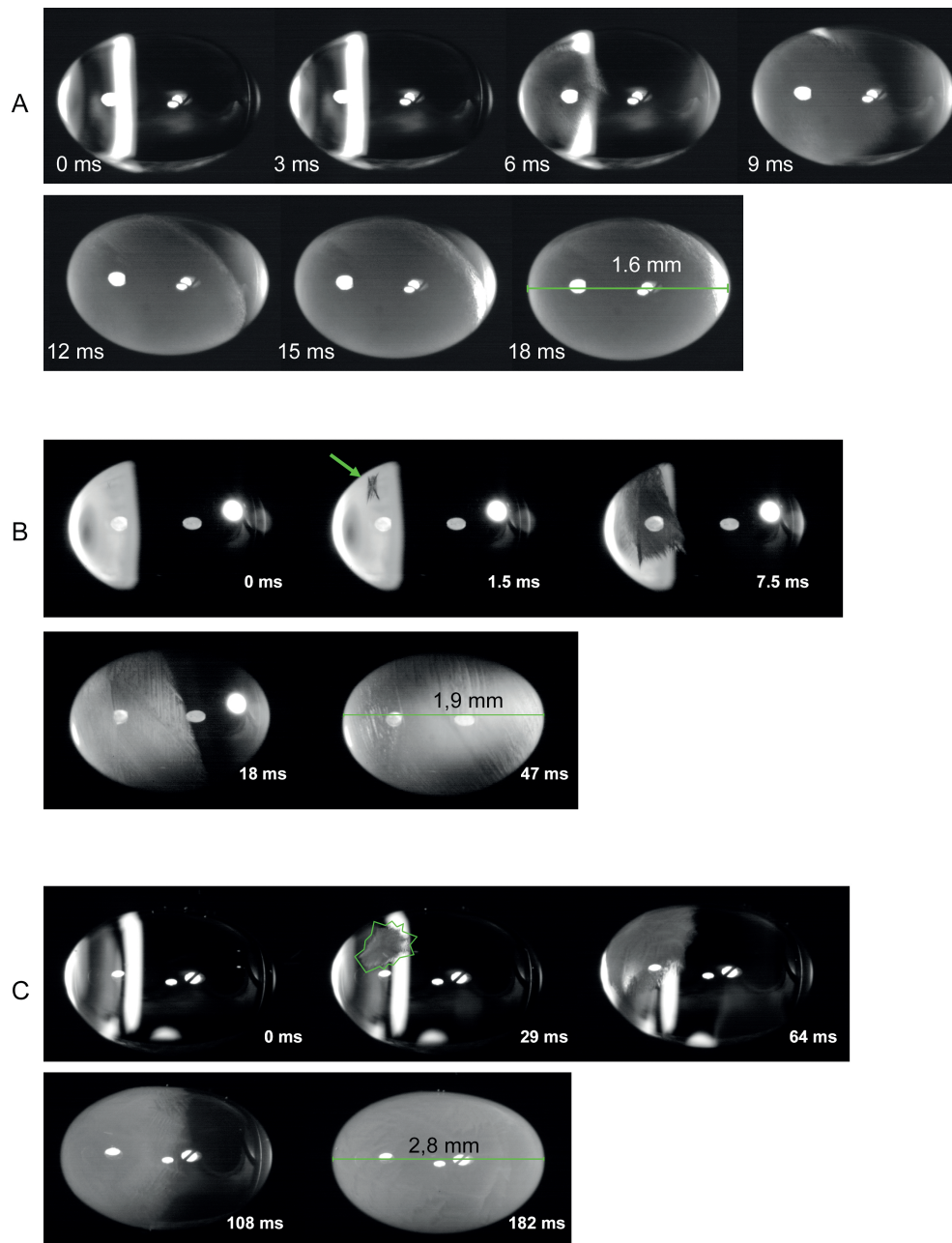


Abbildung 31: Typische Gefriervorgänge von unterkühlten Wassertropfen im 58kHz-Levitorator: A: reines Wasser, $\Delta T = 21$ K, $u = 0,09$ m/s, 1000 fps; B: reines Wasser, $\Delta T = 7$ K, $u = 0,04$ m/s, 2000 fps, sternförmige Eisstruktur im Anfangsstadium (grüner Pfeil im zweiten Teilbild); C: 1 mol NaCl-Lösung, dendritische Eisstruktur (grün) $\Delta T = 20$ K, $u = 0,01$ m/s, 1000 fps. Bei den anderen hellen Flecken handelt es sich um Reflexionen.

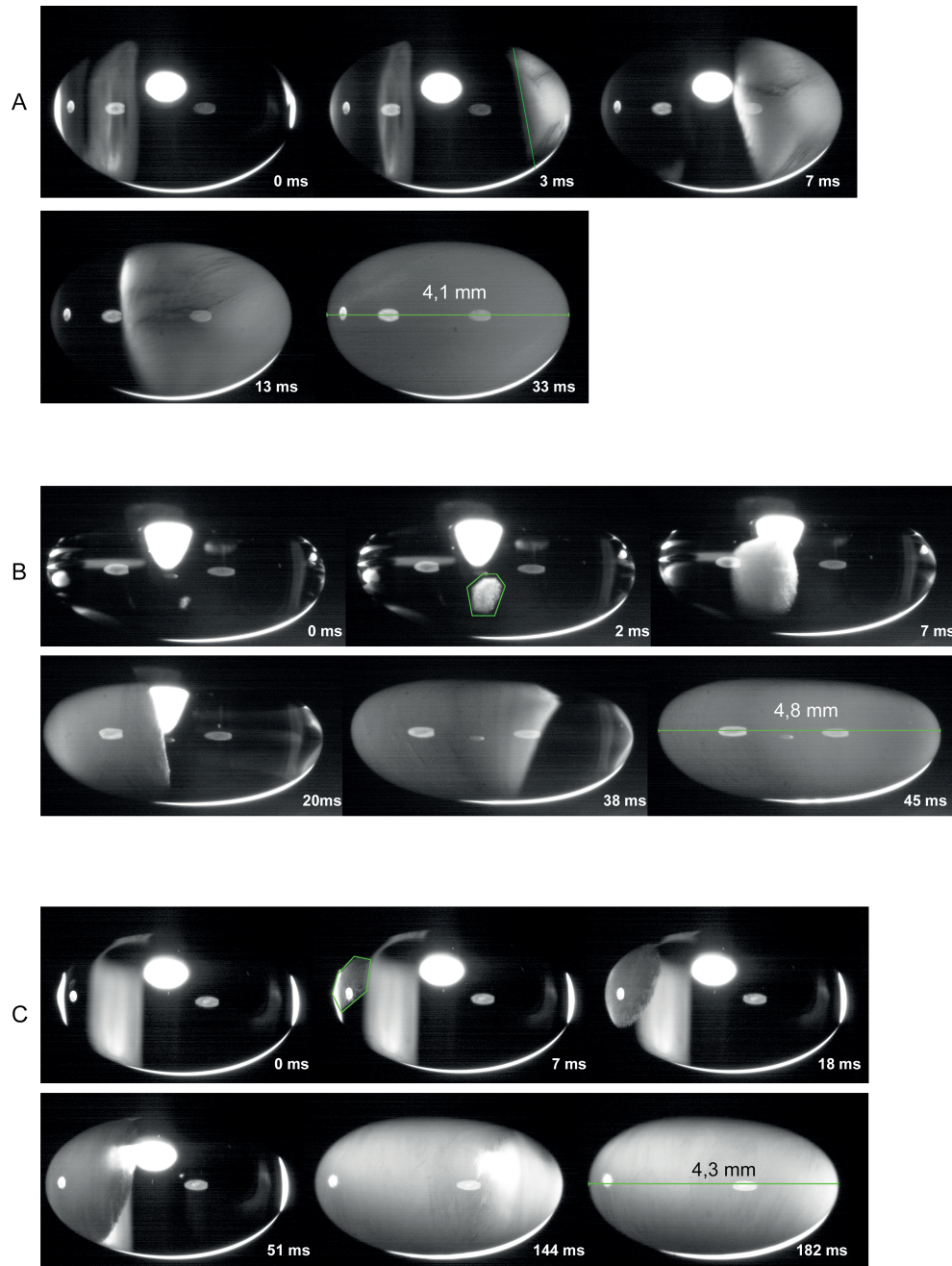


Abbildung 32: Typische Gefriervorgänge von unterkühlten Wassertropfen im 20kHz-Levitorator: A: reines Wasser, $\Delta T = 16$ K, $u = 0,12$ m/s, planare Gefrierfront (3 ms) 5000 fps; B: reines Wasser, $\Delta T = 17$ K, $u = 0,11$ m/s, 2000 fps, sechseckige Eisstruktur im Anfangsstadium (2 ms); C: reines Wasser, $\Delta T = 12$ K, $u = 0,02$ m/s, sechseckige Eisstruktur im Anfangsstadium (7 ms), 6000 fps. Bei den anderen hellen Flecken handelt es sich um Reflexionen.

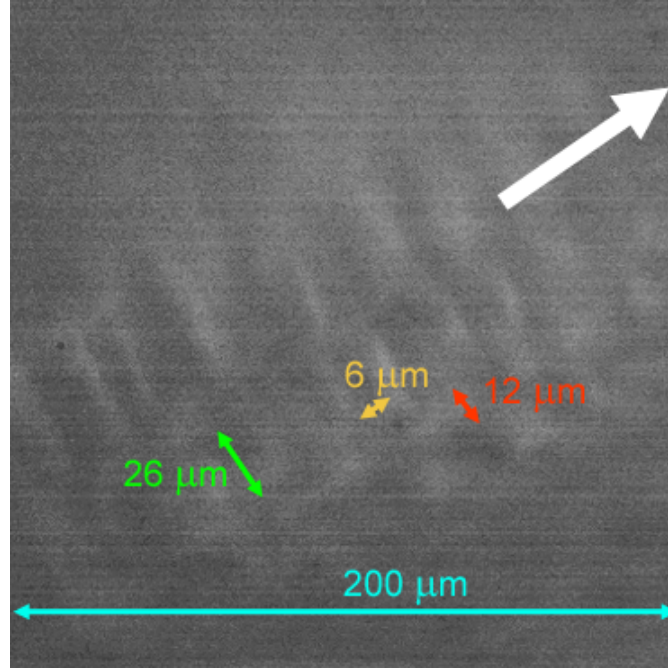


Abbildung 33: Ausschnitt ($200\ \mu\text{m}$) der dendritischen Struktur eines gefrierenden Tropfens (26fache optische Vergrößerung $\hat{=}$ $0,53\ \mu\text{m}/\text{Px}$): Stammradius $r_{den} = 6\ \mu\text{m}$ (rot); Primärabstand $L_{prim} = 26\ \mu\text{m}$ (grün); Sekundärabstand $L_{sek} = 6\ \mu\text{m}$ (gelb); Gefrierrichtung (weißer Pfeil).

4.1.1 Gefriergeschwindigkeit

Da die levitierten Tropfen rotieren und häufig komplexe Eisstrukturen vorliegen, ist die genaue Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeit nur in Ausnahmefällen möglich. Dennoch sind zwei klare Tendenzen festzuhalten: geringe Unterkühlungen und hohe Salzkonzentrationen bewirken eine geringere Gefriergeschwindigkeit. Zwischen zwei Elektroden positionierte Tropfen (Experimente B-D) rotieren nicht und die Nukleation erfolgt (fast) immer an einer der Elektroden, von wo aus sich das Eis in Richtung der gegenüberliegenden Elektrode ausbreitet und somit ist die Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeit u zuverlässig ermöglicht. Aus dem Manhattan-Diagramm⁽⁸⁾ 34 ist die Zufälligkeit der Nukleationstemperatur ($\Delta T = 4\text{--}20\ \text{K}$) ersichtlich. Eine klare Abhängigkeit der Nukleationstemperatur von der Kammertemperatur nicht zu beobachten. Abbildung 35 zeigt, dass die zufälligen Ereignisse statistisch gehäuft sind. Der größte Teil der Tropfen (77 %) gefriert bei einer Unterkühlung von $15 \pm 3\ \text{K}$.

⁸Manhattan Diagramm: Plot zur Darstellung großer Datenmengen. Namensgebend ist die Ähnlichkeit zur Skyline von Manhattan.

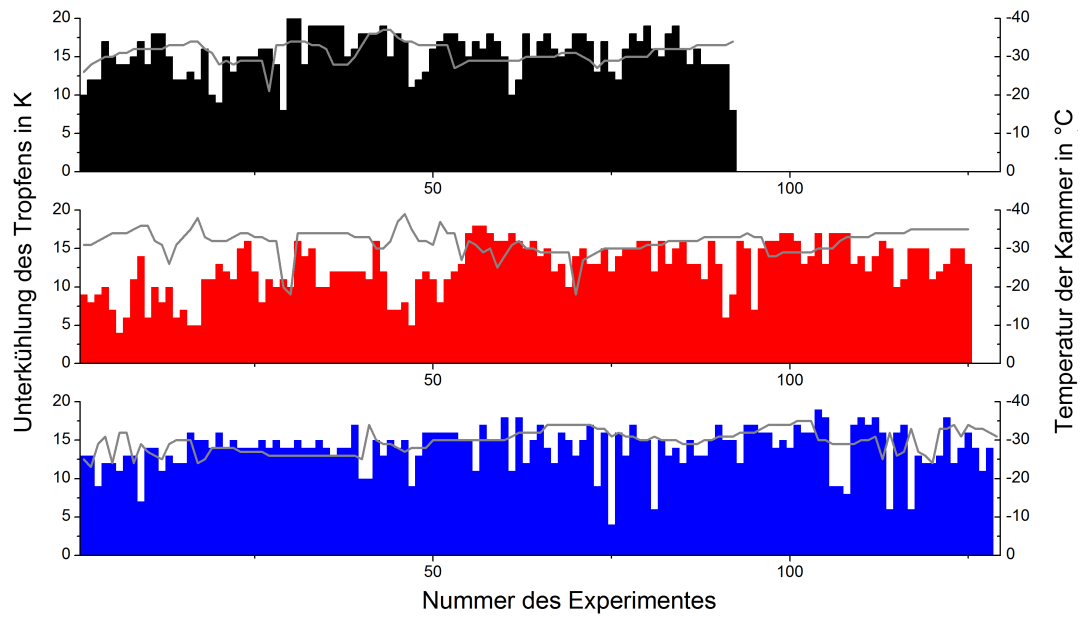


Abbildung 34: Manhattan-Diagramm: Unterkühlungstemperatur zum Zeitpunkt der zufälligen Nukleation in aufeinanderfolgenden Versuchen: HCl-Lösungen (schwarz), NaOH-Lösung (blau), NaCl-Lösungen (rot). Die grauen Linien geben die Temperatur des Kühlgases in der Klimakammer an. Die unterschiedliche Skalierung ist zu beachten.

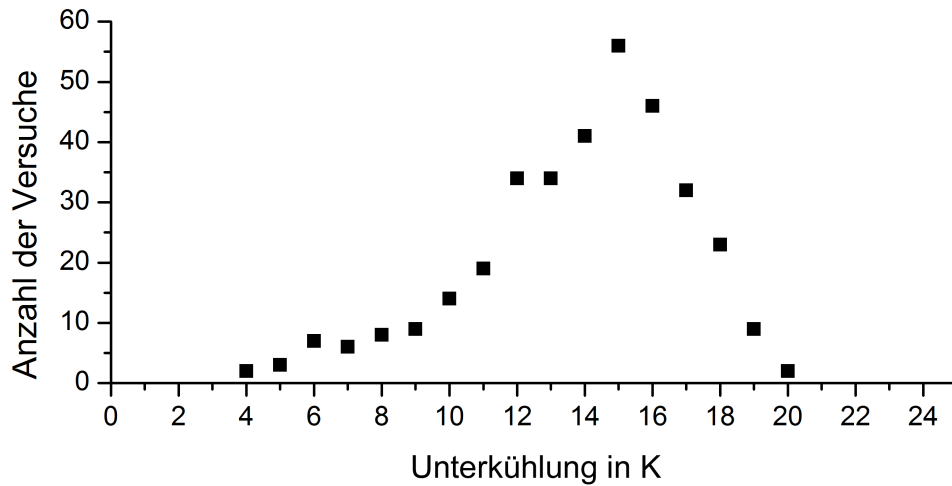


Abbildung 35: Die zufällige Nukleation erfolgt bei Unterkühlungen zwischen 4 und 20 K. Die meisten Tropfen gefrieren bei einer Unterkühlung von 15 ± 3 K.

Die Wachstumsgeschwindigkeit in der ersten Gefrierstufe (3–17 cm/s) ist abhängig von der Unterkühlung (Abbildungen 36 und 37, rote Punkte, bis 24 K). Dabei wird für Unterkühlungen bis 15 K eindeutig ein Ansteigen der Geschwindigkeit mit tieferen Temperaturen registriert (lineare bis quadratische Korrelation). Für tiefere Temperaturen ist hingegen unklar, ob die Geschwindigkeit sich nur noch leicht erhöht oder sogar wieder abnimmt. Es ist zu beachten, dass für besonders hohe Unterkühlungen erstens weniger Daten zur Verfügung stehen und zweitens die Streuung der Messwerte deutlich größer ist. Das lineare bis quadratische Anwachsen der Gefriereschwindigkeit mit Erhöhung der Unterkühlung setzt sich für Temperaturen unter -15°C allerdings definitiv nicht mehr fort. Die gemessenen Geschwindigkeiten in dieser Arbeit stimmen bis zu einer Unterkühlung von 15 K insbesondere mit den experimentellen Ergebnissen von Pruppacher et al. überein.^{9,235}

Durch Einsetzen von Gleichung 19 in Gleichung 22 erhält man folgenden Zusammenhang, mit dem sich die Gefriereschwindigkeit u in Abhängigkeit von der Temperatur T nach dem neuen Modell (siehe S. 24 ff) berechnen lässt:

$$u(T) = \left(\frac{6\pi D(T)^2 \eta(T)}{k_B T} \right) \cdot f \cdot \left(1 - e^{\left(\frac{-\Delta g_m(T) \cdot x(T)}{RT} \right)} \right) \quad (45)$$

Für den Diffusionskoeffizienten D und die Viskosität η sind experimentelle Daten vorhanden, die durch die Gleichungen 21 und 20 beschrieben werden.^{103,104,180,181} Sie seien hier ebenso wiederholt wie Gleichung 25 zur Berechnung des adiabatischen Eisanteils x .

$$D(T) = D_0 \cdot e^{\frac{-F}{T-T'}} \quad (21)$$

$$\eta(T) = 608277,266 \text{ Pa} \cdot \text{s} \cdot e^{-T/13,282\text{K}} + 0,001 \text{ Pa} \cdot \text{s} \quad (22)$$

$$x(T) = \frac{\int_T^{T_m} c_{p,Wasser} dT}{\Delta H_{m,T_m}} \quad (26)$$

Genauso wie mit der LM-K-Theorie, lassen sich für moderate Unterkühlungen ($\Delta T < 15 \text{ K}$) mit dem neu vorgestellten Modell die experimentell bestimmten Werte sehr gut bestätigen (Abbildung 37). So stimmt es mit einem Geometriefaktor $f = 0,275$ (rote Linie) auffallend gut mit den experimentellen Daten von Pruppacher überein. Die Experimente dieser Arbeit werden hingegen mit einem Geometriefaktor $f = 0,375$ (schwarze Linie) besser beschrieben. Wie die klassische Wilson-Frenkel-Theorie, sagt das neue Modell ein Geschwindigkeitsmaximum voraus, welches bei einer Unterkühlung von etwa 28 K liegt.

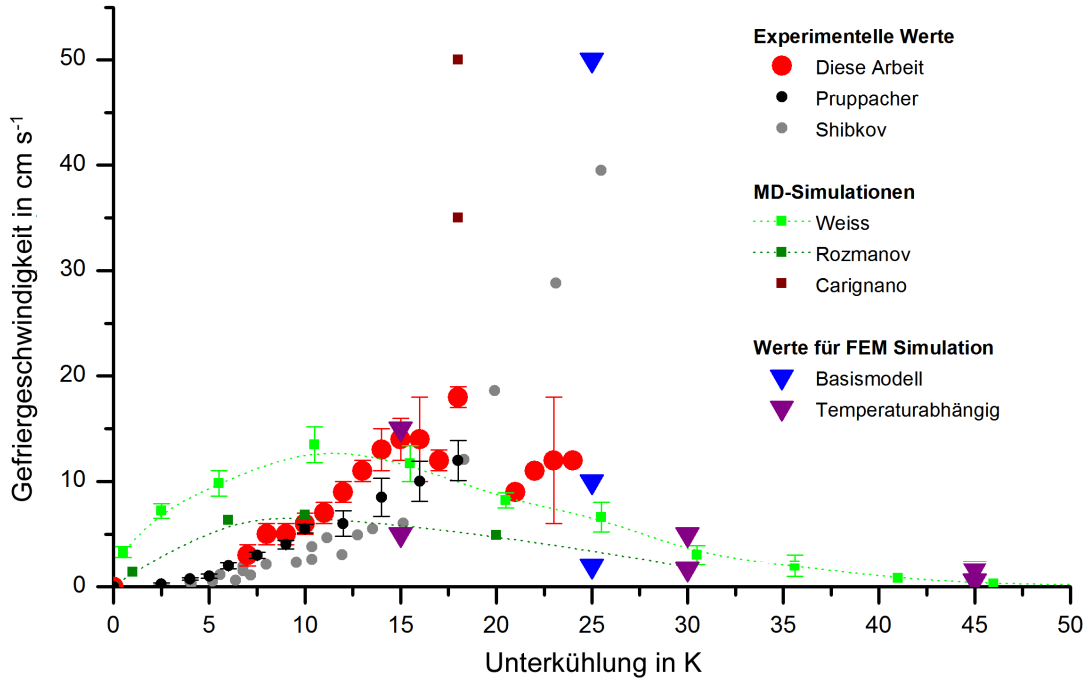


Abbildung 36: Gefriereschwindigkeit u in Abhängigkeit von der Unterkühlung ΔT . Experimentelle Werte: Diese Arbeit (Tropfen, rote Kreise),^{29,30} Pruppacher et al., Hallet (Tropfen, schwarze Kreise),^{9,235} Shibkov et al. (dünne Schichten, dunkelgraue Kreise)¹⁴⁰; MD-Simulationen: Weiss et al. (TIP4P/ice, prismatische Oberfläche, hellgrüne Quadrate),⁴⁰ Rozmanov und Krusalik (TIP4P-2005, basale Oberfläche, dunkelgrüne Quadrate),¹⁶⁴ Carignano et al. (SixSiteModel, basal und prismatisch, braune Quadrate).¹³⁷ Im Bereich sehr starker Unterkühlungen (>24 K) sind keine experimentellen Daten vorhanden. Für die FEM-Simulationen verwendete Geschwindigkeiten: Basismodell (blaue Dreiecke), erweitertes Modell (temperaturabhängig, lila Dreiecke).

Da sowohl der Eisanteil x als auch die freie Enthalpie ΔG mit der Unterkühlung ΔT zunehmen, wächst der rechte Term mit tieferen Temperaturen von null auf eins. Gleichzeitig geht der linke Term wegen der sinkenden Selbstdiffusion D gegen null, sodass als Folge nach einem zunächst exponentiellen Wachstum der Geschwindigkeit u , diese wegen der Limitierung der Diffusion D wieder abnimmt. Leider sind experimentelle Werte für Unterkühlungen größer 20 K in diesen Experimenten selten und erreichen maximal 24 K. Hier lässt sich ein Maximum bei etwa 20 K nur vermuten, aber ein weiteres Anwachsen der Gefriereschwindigkeit u mit tieferen Temperaturen, wie es die LM-K Theorie voraussagt, kann mit den vorliegenden Messungen für Unterkühlungen größer als 15 K nicht bestätigt werden. Das neue Modell zur Beschreibung der Wachstumsgeschwindig-

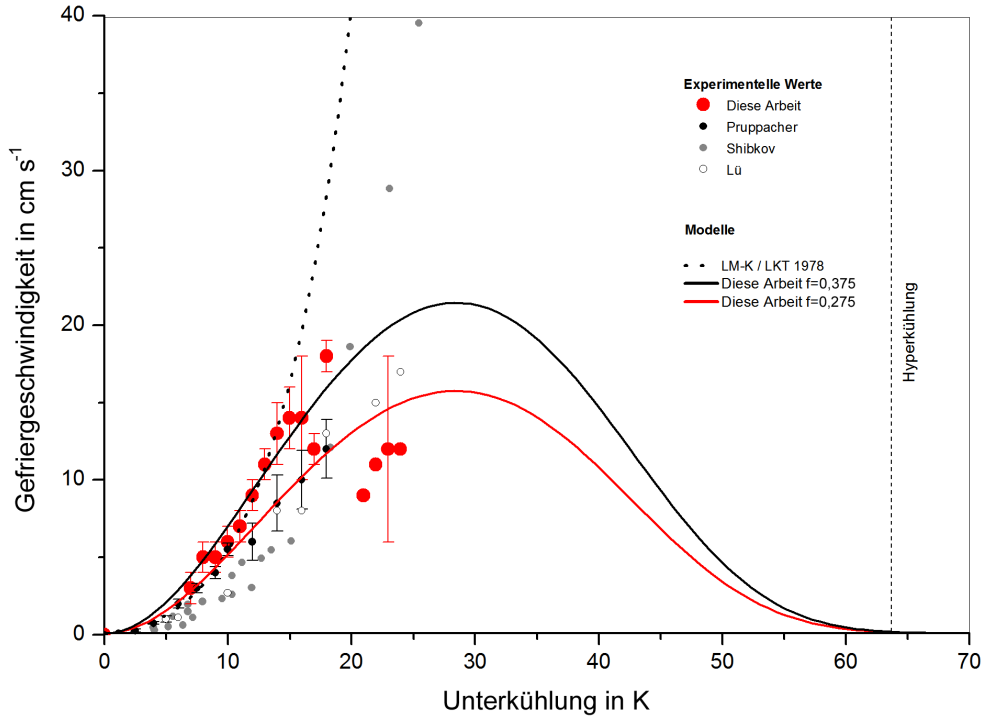


Abbildung 37: Vergleich experimenteller Werte (siehe auch Abbildung 36) für die Eiszustimmungsgeschwindigkeit aus unterkühlten Tropfen in Abhängigkeit von der Unterkühlung mit theoretischen Berechnungen nach der LM-K-Theorie (gestrichelte Linie) und dem Modell aus dieser Arbeit (Gleichung 22, S. 25) mit einem Geometriefaktor $f = 0,375$ (schwarze Linie) und $f = 0,275$ (rote Linie).¹⁴⁴ Experimente: Diese Arbeit (unterkühlte, aufgehängte und levitierte Tropfen, rote Punkte), Pruppacher et al. (unterkühlte Tropfen, schwarze Punkte), Shibkov et al. (dünne Schichten, graue Punkte), Lü et al. (unterkühlte Tropfen, indirekte Messung, weiße Punkte).^{9,140,167}

keit eignet sich allerdings nur für größere quasi-adiabatische Systeme, in denen die Wärmeabgabe an die Umgebung vernachlässigbar ist und der Eisanteil x unabhängig von der Wachstumsgeschwindigkeit u ist. Ferner ergibt sich aus dem neuen Modell, dass die Gefriereschwindigkeit bei Erreichen der Hyperkühlungsgrenze gegen Null geht.

Ähnlich wie die Temperatur, könnte auch der Tropfendurchmesser d die Wachstumsgeschwindigkeit u beeinflussen. Die entsprechende Korrelation ist in Abbildung 38 dargestellt, in der die Geschwindigkeiten u etwa gleich stark unterkühlter Tropfen über dem Durchmesser aufgetragen sind. Die dargestellte Punktwolke zeigt eine vernachlässigbare Korrelation zwischen u und d , so dass für die untersuchten Tropfendurchmesser keine Abhängigkeit nachzuweisen ist.

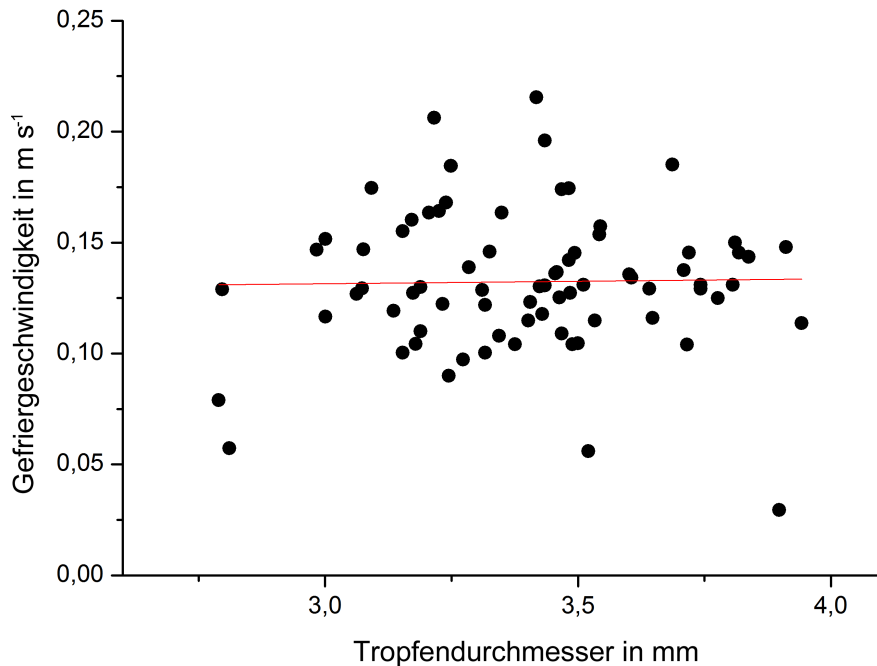


Abbildung 38: Abhängigkeit der Gefriergeschwindigkeit u vom Durchmesser des Tropfens d für Unterkühlungen von 15 ± 1 K. Der Pearson-Korrelationskoeffizient (rote Linie) beträgt lediglich 0,018. Daher sind u und d hier als unabhängig voneinander anzusehen. Mit Erlaubnis von *J. Phys. Chem. B*, **2016**, *120*, 504–512 nachgedruckt. Copyright 2016 American Chemical Society.

4.2 Elektrische Effekte in der ersten Gefrierstufe (dendritisch)

Während des dendritischen Gefrierens unterkühlter, wässriger Lösungen wird erstmals ein charakteristischer elektrischer Spannungsverlauf in Form eines „Doppelpeaks“ mit unterschiedlichen Polaritäten zuverlässig reproduzierbar beobachtet. Dabei weist die Elektrode, an der die Eisbildung beginnt, zunächst einen positiven Ladungsüberschuss auf, d. h. die Polarität des elektrischen Effekts ist abhängig von der Gefrierichtung. Als Stärke des Effekts - etwa 2 Volt - wird in der Folge immer die Amplitude des Doppelpeaks bezeichnet (Abbildung 39). Anhand der Synchronisation von Spannungsverlauf und Videoaufzeichnung ist der elektrische Effekt eindeutig der ersten Gefrierstufe zuzuordnen (Abbildung 40).

Es zeigt sich schnell, dass die Größe des elektrischen Effekts von der Unterkühlung abhängig ist. Je größer die Unterkühlung desto größer ist der elektrische Effekt. Da

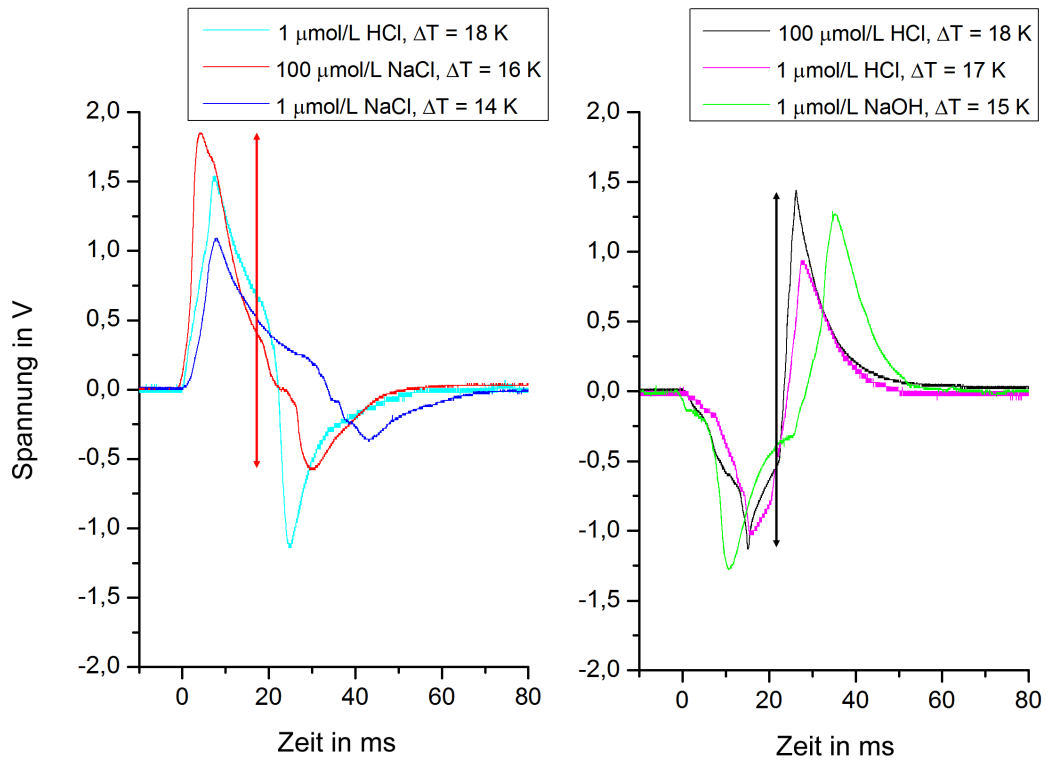


Abbildung 39: Die Reihenfolge der Polaritäten des charakteristischen „Doppelpeaks“ hängt von der Gefrierrichtung ab: Gefrieren von unten nach oben (links); Gefrieren von oben nach unten (rechts). Der Übergang vom ersten zum zweiten Peak kann entweder sprunghaft (z.B. rot oder pink) oder langsamer ineinander übergehend erfolgen (z.B. blau). Zur besseren Vergleichbarkeit wird als Stärke des Effekts die Amplitude (roter und schwarzer Pfeil) verwendet.

die Kristallisation zu einem zufälligen Zeitpunkt erfolgt, werden die Ergebnisse auf eine bestimmte Unterkühlung normiert, um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Als Normunterkühlung werden 15 K gewählt, da dies die häufigste Unterkühlungstemperatur ist (vgl. Abbildung 35). Als Normierungsmethoden werden zum einen die lineare Regression, welche den Vorteil hat, alle Messwerte zu berücksichtigen, und zum anderen die Mittelwertbildung aller Messungen mit einer Unterkühlung von 15 ± 3 K, welche den Vorteil hat, Ausreißer nicht zu berücksichtigen. Beide Auswertungsmethoden sind in Abbildung 41 für die Versuchsreihe mit einer NaOH-Lösung exemplarisch dargestellt.

Tabelle 6 stellt für alle Konzentrationsreihen die beiden Normierungsmethoden gegenüber. Die mittlere Unterkühlungstemperatur \tilde{T} ist insbesondere bei der Methode 15 ± 3 zu beachten. Je mehr sie von 15 K abweicht desto ungenauer ist sie. Grundsätzlich kommen beide Methoden zu den gleichen Ergebnissen.

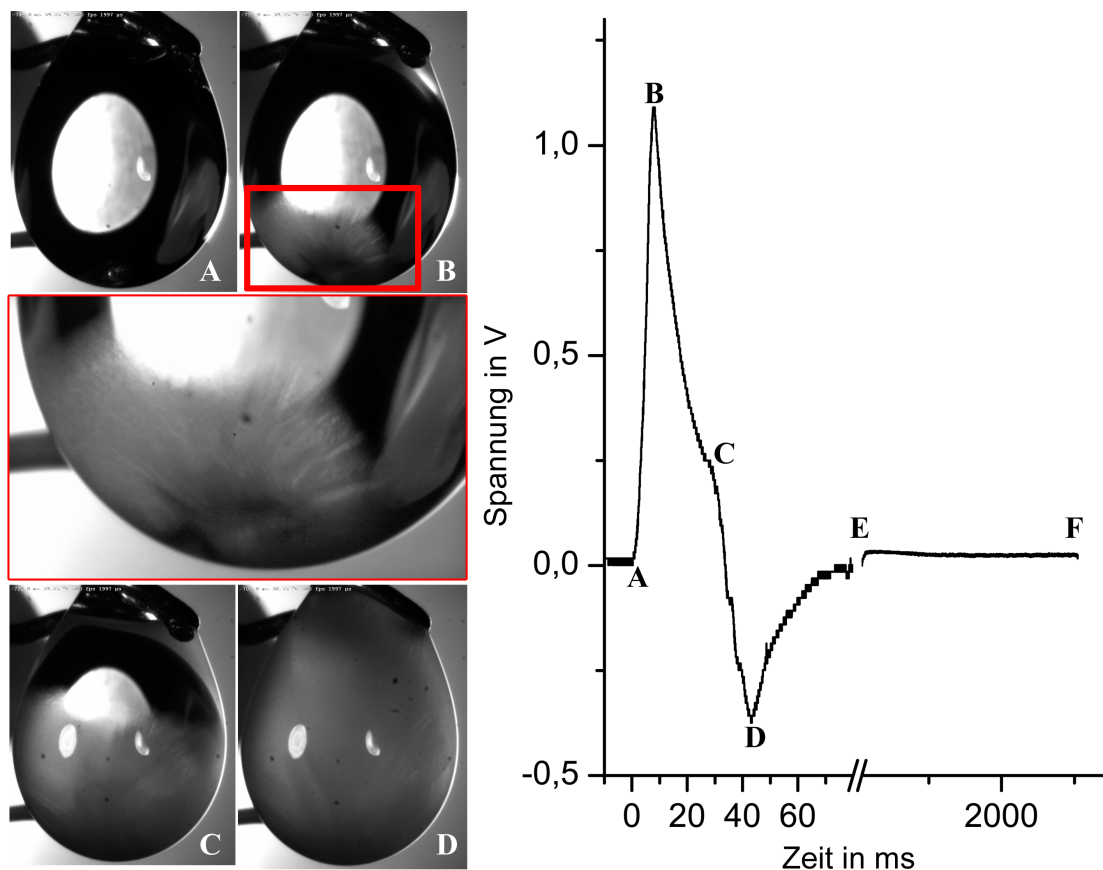


Abbildung 40: Zuordnung von Gefrierstatus und elektrischem Potential in einem unterkühlten Wassertropfen ($\Delta T = 14\text{ K}$, $d = 3\text{ mm}$; $1\text{ }\mu\text{mol/L NaCl}$): Nach der Nukleation (A) bildet sich ein positives Potential auf der Eis-Seite aus (B), nachdem die erste Gefrierphase etwa halb abgeschlossen ist, kehrt sich das Potential um (C). Gegen Ende des Vorgangs (D) erreicht die Spannungsdifferenz ihr zweites Maximum. Während der nachfolgenden zweiten Gefrierstufe (E–F) wird kein elektrisches Potential beobachtet. Im vergrößerten Bildausschnitt (Mitte, rot) ist gut die dendritische Struktur des Eises zu erkennen. Mit Erlaubnis von *J. Phys. Chem. B*, **2014**, *118*, 13629-13635 nachgedruckt. Copyright 2014 American Chemical Society.

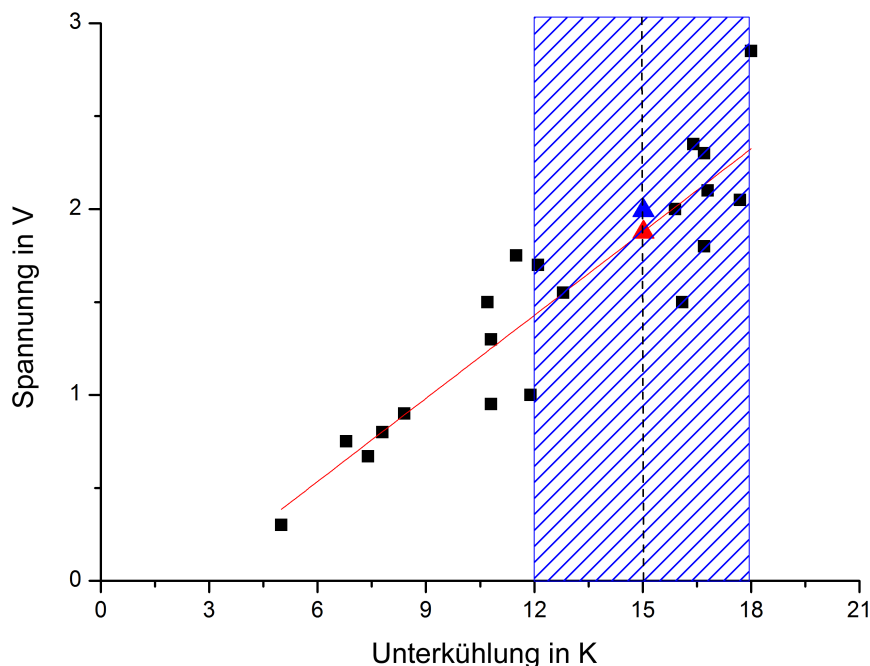


Abbildung 41: Normierungsmethoden am Beispiel einer NaOH-Lösung ($0,01 \text{ mmol L}^{-1}$): lineare Regression (rot); Mittelwert 15 ± 3 (blau). Dreiecke: auf 15 K Unterkühlung normierte Werte.

Eine Übersicht aller Experimente (je Lösung (HCl, NaOH, NaCl) und Konzentration ($1 \mu\text{mol/L} - 0,1 \text{ mol/L}$)) gibt Abbildung 42 wieder. Dabei fällt auf, dass der elektrische Effekt für größere Konzentrationen drastisch abnimmt. Dies wird durch Abbildung 43 nochmals deutlicher dargestellt. Auffällig ist des Weiteren die Abhängigkeit von der Art der Ionen, denn NaOH-Lösungen zeigen eine etwa zehnmal so große Ionenkonzentration wie HCl-Lösungen bis zum Abfall des Effekts. Unabhängig von der Art der Ionen bleibt der Effekt für Konzentrationen unter $0,1 \text{ mmol/L}$ mit knapp 2 V konstant und erlischt vollkommen für Konzentrationen über $0,1 \text{ mol/L}$.

Da der Effekt für Konzentrationen zwischen 10^{-6} und 10^{-4} mol/L von der Art (HCl, NaOH, NaCl) und der Menge der Ionen unabhängig ist, werden sämtliche Versuche aus diesem Konzentrationsbereich in Abbildung 44 zusammengetragen, um die Temperaturabhängigkeit des Effekts nochmals zu verdeutlichen. Klar zu erkennen ist die Zunahme des Effekts mit erhöhter Unterkühlung, allerdings werden hier auch die teils erheblichen Abweichungen sichtbar, die insbesondere auf die Zufälligkeit (Nukleationspunkt, Wachs-

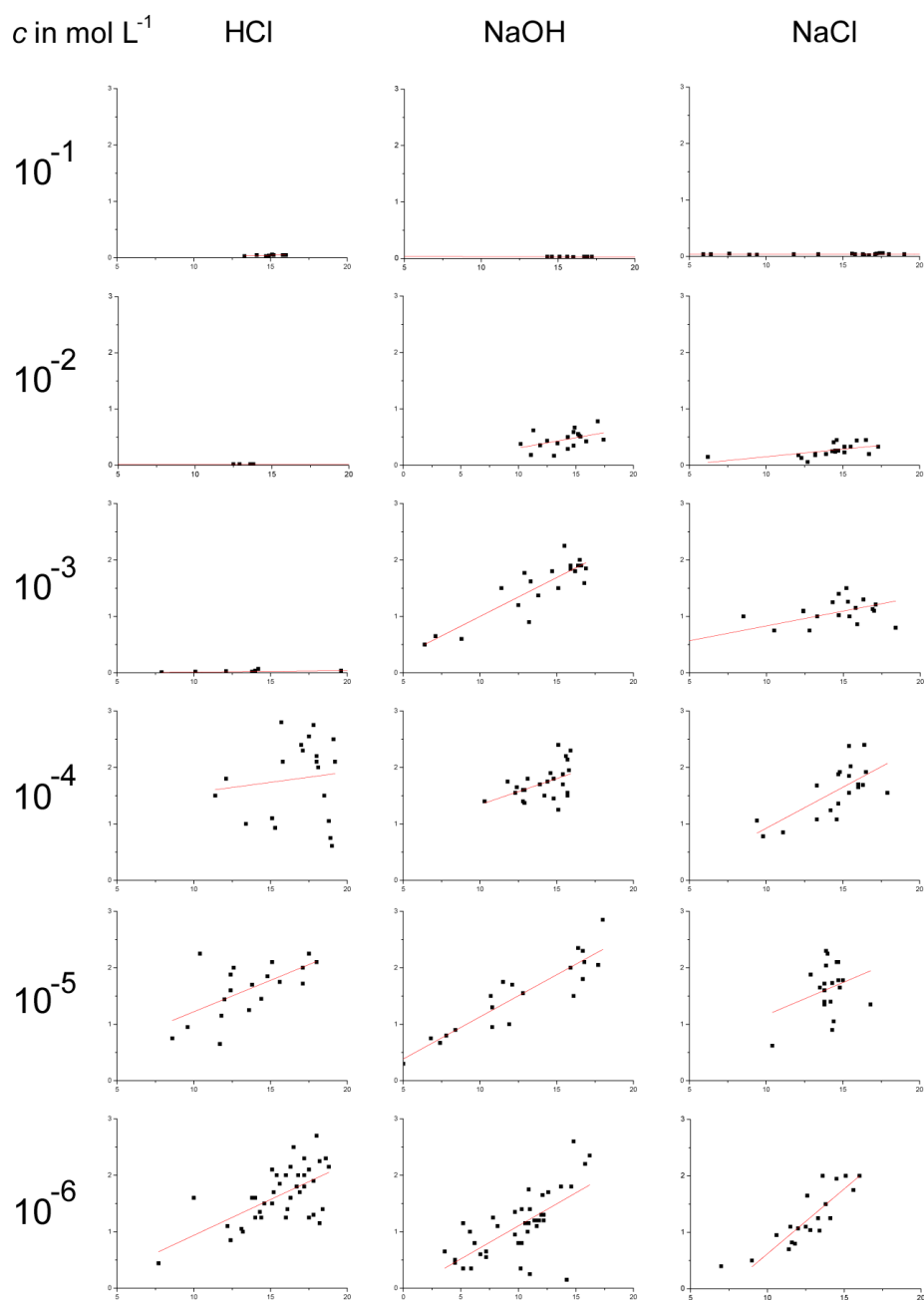


Abbildung 42: Übersicht der Versuche zur Bestimmung des elektrischen Effekts in der ersten Gefrierstufe: Für NaCl, NaOH und HCl-Lösungen sind jeweils für Konzentrationen c zwischen 0,1 mol/L und $1 \mu\text{mol/L}$ die gemessenen elektrischen Effekte in Abhängigkeit von der Unterkühlung aufgetragen, um entsprechend Abbildung 41 über lineare Regression den auf 15 K Unterkühlung normierten elektrischen Effekt zu bestimmen.

Tabelle 6: Die normierte Stärke des elektrischen Effekts U während der ersten Gefrierstufe für eine Unterkühlung von 15 K nach zwei unterschiedlichen Methoden: lineare Regression (oben), siehe Abbildung 42; Mittelwert der Versuche mit einer Unterkühlung von 12–18 K (unten). Grundsätzlich liefern beide Methoden fast gleiche Ergebnisse ($\pm 0,1$ V), nur bei besonders hohen oder niedrigen durchschnittlichen Unterkühlungen \tilde{T} weichen die Resultate etwas stärker ($\pm 0,3$ V) von einander ab.

lineare Regression						
c in mol/L	HCl		NaOH		NaCl	
	U in V	\tilde{T} in K	U in V	\tilde{T} in K	U in V	\tilde{T} in K
10^{-1}	0,1	14,9	0,0	15,8	0,0	14,0
10^{-2}	0,0	13,3	0,5	13,9	0,3	14,1
10^{-3}	0,1	14,0	1,7	13,8	1,1	14,0
10^{-4}	1,8	16,8	1,8	14,1	1,7	14,5
10^{-5}	1,8	13,6	1,9	12,5	1,6	14,1
10^{-6}	1,6	15,7	1,9	10,0	1,8	12,6
15 \pm 3						
c in mol/L	HCl		NaOH		NaCl	
	U in V	\tilde{T} in K	U in V	\tilde{T} in K	U in V	\tilde{T} in K
10^{-1}	0,1	14,9	0,0	15,8	0,0	16,6
10^{-2}	0,0	13,3	0,5	14,9	0,3	14,6
10^{-3}	0,0	13,5	1,7	15,1	1,2	15,0
10^{-4}	2,0	16,1	1,8	14,4	1,7	15,3
10^{-5}	1,8	14,5	2,0	15,9	1,7	14,3
10^{-6}	1,7	15,6	1,6	13,6	1,8	13,8

tumsrichtung) des Gefriervorgangs zurückzuführen sind.

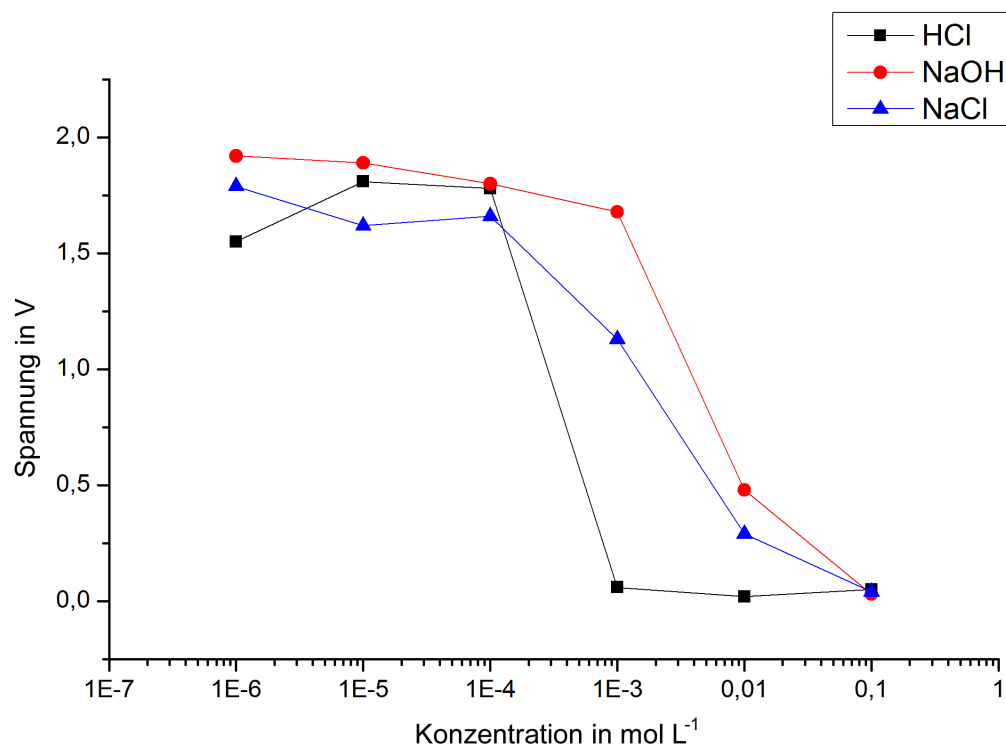


Abbildung 43: Abhängigkeit des über lineare Regression normierten elektrischen Effekts in der ersten Gefrierstufe von der Ionenkonzentration. Nur im Übergangsbereich von 10^{-4} bis 10^{-1} mol/L zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit von der Art der Ionen: der Abbruch des Effekts erfolgt bei HCl bei etwa 10fach geringerer Konzentration im Vergleich zu NaOH. Mit Erlaubnis von *J. Phys. Chem. B*, **2014**, *118*, 13629-13635 nachgedruckt. Copyright 2014 American Chemical Society.

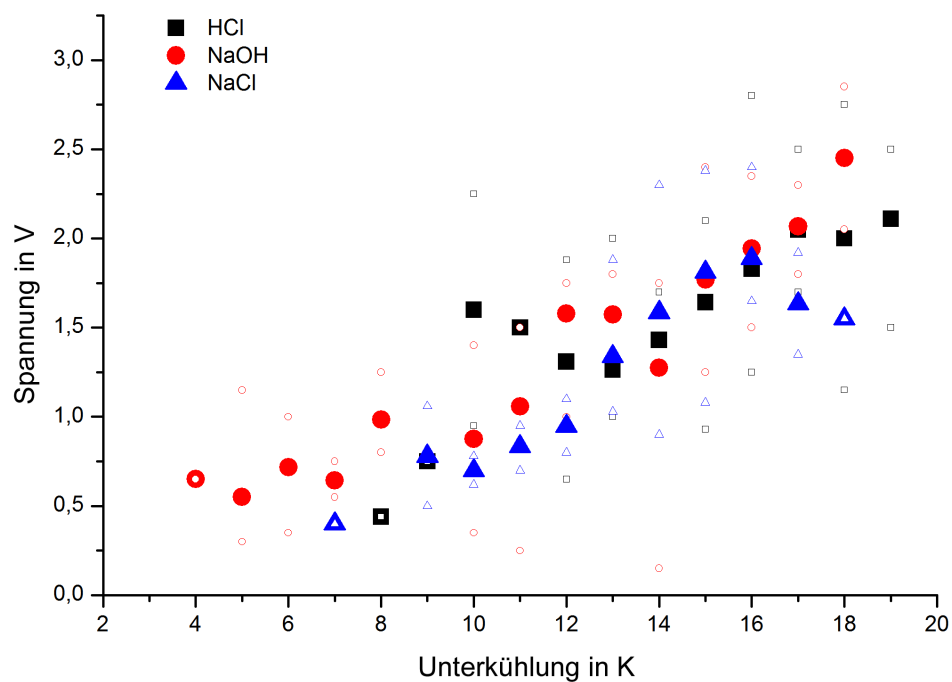


Abbildung 44: Elektrischer Effekt in Abhängigkeit von der Unterkühlungstemperatur von Lösungen mit sehr geringer Ionenkonzentration ($< 1 \text{ mmol/L}$): Gefüllte Symbole: Mittelwert; offene Symbole: Min/Max-Werte. Man erkennt einen linearen Trend: Die Erhöhung der Unterkühlung um etwa 10 K führt grob zu einer Verdoppelung des Effekts. Mit Erlaubnis von *J. Phys. Chem. B*, **2014**, *118*, 13629-13635 nachgedruckt. Copyright 2014 American Chemical Society.

4.2.1 Die erste Gefrierstufe nichtwässriger Systeme

Außer wässrigen Lösungen wurden Dodecan- und Nitrobenzoltropfen untersucht. Während beim Gefrieren von unterkühltem Dodecan kein elektrischer Effekt gemessen werden konnte, zeigt Nitrobenzol ein ähnliches Verhalten wie wässrige Lösungen (Abbildung 45). Allerdings ist der Effekt bei ähnlicher Unterkühlung um etwa 25 % kleiner, was insbesondere darauf zurückzuführen ist, dass der zweite „Peak“ zum Ende des Gefriervorgangs nur schwach bis gar nicht ausgeprägt ist. Des Weiteren unterscheidet sich die feste Nitrobenzolphase der ersten Gefrierstufe von der dendritischen Struktur des Wassers. Sie ist nadelförmiger, was auf weniger Verzweigungen schließen lässt.

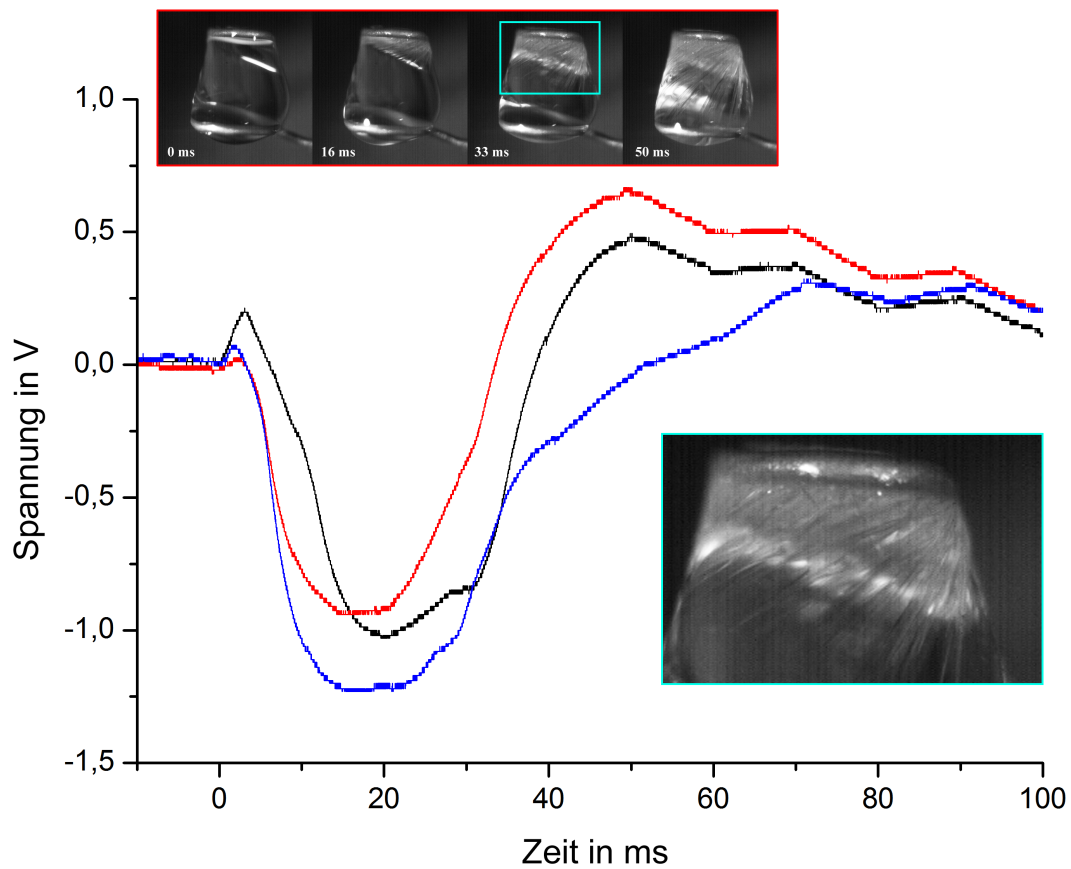


Abbildung 45: Typisches elektrisches Verhalten beim Gefrieren unterkühlter ($\Delta T = 15\text{--}18\text{ K}$) Nitrobenzoltropfen: Die „Peaks“ sind deutlich abgerundeter als im Fall von Wasser und der zweite Peak zum Ende des Gefrierens ist nur schwach bis gar nicht ausgeprägt. Die Schnappschüsse sind der roten Kurve zuzuordnen (oben, unten Vergrößerung).

4.3 Elektrische Effekte in der zweiten Gefrierstufe

In der zweiten Gefrierstufe wird ein elektrischer Effekt beobachtet, wenn die Phasengrenze sich parallel von mindestens einer der Elektroden in den Tropfen hinein bewegt (Experimente C und D). Wie schon in Abbildung 46 zu erkennen, dauert die zweite Gefrierstufe deutlich länger (≈ 25 s). In dieser Zeit steigt das elektrische Potential zunächst stark an und fällt dann langsam bis zu einer markanten Schulter ab, nach der der Effekt schnell zum Erliegen kommt. Der Spannungsverlauf ähnelt somit qualitativ dem typischen Verhalten im wohlbekannten WRFP, aber ist deutlich geringer ausgeprägt.^{11,67}

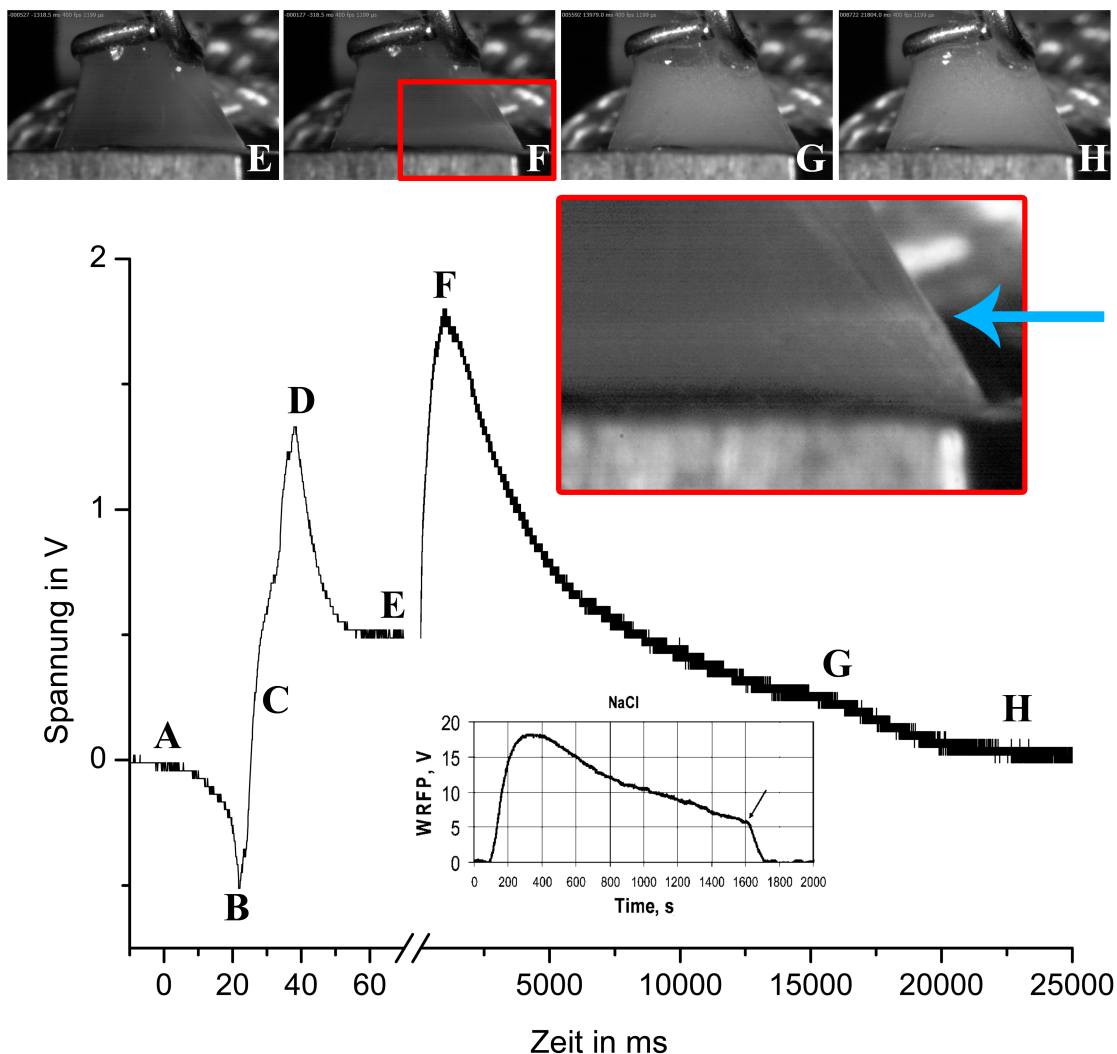


Abbildung 46: **Oben:** Die zweite Gefrierstufe wird dem Tropfen durch das Metallplättchen von unten aufgezwungen. **Unten:** Typischer Spannungsverlauf eines gefrierenden Tropfens zwischen Metallplättchen und ringförmiger Elektrode (Experiment C) in der ersten (A–E) und zweiten (E–H) Gefrierstufe. Beginn der dendritischen Gefrierstufe (A), 20 ms erster Peak (B), 30 ms Übergang erster Peak zweiter Peak, 40 ms zweiter Peak mit entgegengesetztem Vorzeichen (D), Übergang von erster zu zweiter Gefrierstufe (E), steiler Anstieg der Spannung innerhalb von etwa 2 s (F), Abfall der Spannung bis zu einer charakteristischen Schulter (G), weiterer Abfall der Spannung bis zum Ende des Gefriervorgangs nach 25 s (H). Zu beachten ist die Achsenunterbrechung bei 70 ms. Zum Vergleich ist ein typisches WFRP abgebildet.⁶⁷ Mit Erlaubnis von *J. Phys. Chem. B*, **2014**, *118*, 13629–13635 nachgedruckt. Copyright 2014 American Chemical Society.

• Experiment C

Die Gefrierstufen (Abbildungen 47 und 48) können entweder beide von dem Metallplättchen aus starten (schwarz) oder die erste Gefrierstufe startet am dünnen Thermo-
element (rot). Im diesem Fall sind die elektrischen Effekte der beiden Stufen klar von
einander trennbar. Verlaufen sie jedoch in die gleiche Richtung so sind die Effekte nicht
mehr klar trennbar und der zweite Peak des ersten Effekts ist nur sehr schwach oder gar
nicht wahrzunehmen. Außerdem ist der Effekt in der zweiten Gefrierstufe deutlich kürzer
und schwächer ausgeprägt. Bei gleichem durchschnittlichem Effekt (1,4 V) in der ersten
Stufe ist der Effekt in der zweiten Gefrierstufe nur etwa halb so groß (0,55 V statt 1,3 V).
Allerdings ist zu beachten, dass die massive Elektrode leicht erwärmt werden muss, um
die Nukleation an der dünnen Elektrode zu forcieren (vgl. Abbildung 29), was zu einem
kleinen Temperaturgradienten innerhalb des Tropfens führt. Daher ist dieses Ergebnis
vorsichtig zu interpretieren.

• Experiment D

Auch hier ist eine Abhängigkeit des zweiten elektrischen Effekts von der ersten Gefrierstufe zu beobachten. In der zweiten Gefrierstufe bewegt sich die Phasengrenze immer von beiden Elektroden in die Mitte, aber in der ersten immer nur von einer Seite zur anderen, also entweder nach unten oder nach oben. Überraschenderweise ist auch hier in der zweiten Gefrierstufe ein elektrisches Potential zu beobachten, das den charakteristischen Verlauf des WRFP aufweist, obwohl sich hier zwei Phasengrenzen gleich schnell aufeinander zubewegen. Ferner ist die Polarität des Effekts von der Gefrierichtung in der ersten Phase abhängig, wie in Tab. 7 und Abbildungen 47 und 49 verdeutlicht wird. Das WRFP-ähnliche Potential weist immer die Polarität des zweiten elektrischen Peaks aus der ersten Gefrierstufe auf. Die asymmetrische Struktur des dendritischen Eises wirkt sich also signifikant auf das Gefrierverhalten in der zweiten Stufe aus.

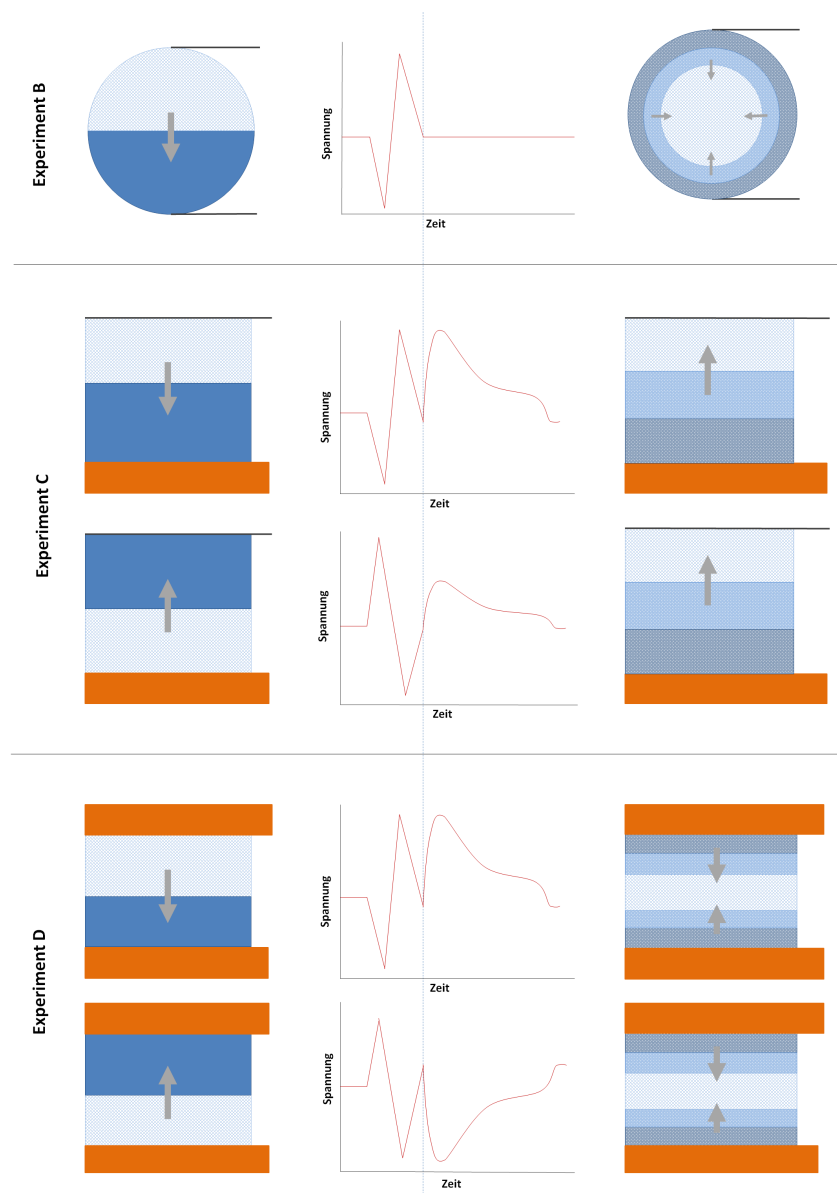


Abbildung 47: Schematische Übersicht der elektrischen Effekte für die Experimente B–D. **Links:** In der ersten Gefrierstufe ist der charakteristische Doppelpeak unabhängig von der Art der Elektroden: Draht ring (schwarz) und Messingplättchen (orange). Das dendritische Eis (grob schraffiert) kann von der oberen oder unteren Elektrode in die unterkühlte Phase (blau) hineinwachsen. **Rechts:** In der zweiten Gefrierstufe ist ein elektrischer Effekt nur zu messen, wenn mindestens eine Elektrode massiv ist (orange). Gleiche Gefrierrichtungen in beiden Stufen vermindern den elektrischen Effekt in der zweiten Gefrierstufe (C), oder vertauschen die Polarität (D). Mit Erlaubnis von *J. Phys. Chem. B*, **2014**, *118*, 13629-13635 nachgedruckt. Copyright 2014 American Chemical Society.

Tabelle 7: Elektrische Effekte beim Gefrieren eines unterkühlten Wassertropfens zwischen zwei Metallplättchen (Experiment D): Analog zu Experiment B wird in der ersten Gefrierstufe ein „Doppelpeak“ registriert, dessen Polarität von der Gefrierrichtung abhängig ist. Die Polarität des in der zweiten Gefrierstufe auftretenden elektrischen Effekts „WRFP“ ist ebenso abhängig von der Gefrierrichtung in der ersten Stufe. Sie ist jeweils entgegengesetzt zu der des ersten Peaks.

Gefrieren nach oben		Gefrieren nach unten	
1. Peak in V	„WRFP“ in V	1. Peak in V	„WRFP“ in V
2,2	−2	−4,5	0,2
2,2	−1,6	−1,2	0,4
1,9	−1,5	−2,7	0,4
2,2	−1,5	−2,3	1
2,1	−1,5	−2,2	1,3
2,1	−1,5	−2	1,5
2,1	−1,0	−2,2	1,8
1,5	−0,5	−2,4	1,8
		−1,6	2
		−3,1	2
		−3	2
		−3,2	2
		−1,4	2,5
		−5	3
		−1,7	3
		−1,7	3,5

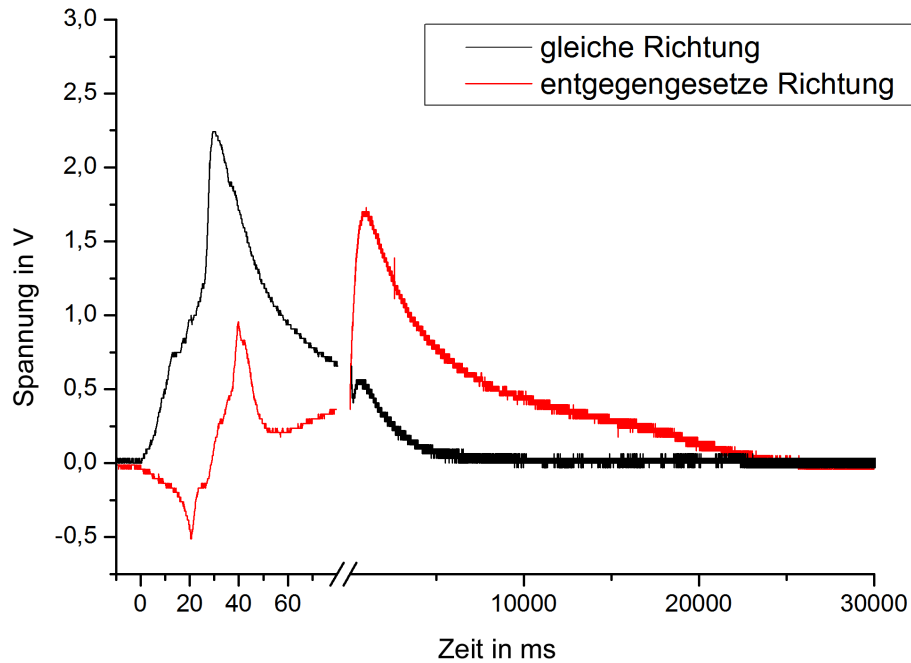


Abbildung 48: Elektrische Effekte beim Gefrieren unterkühlter Wassertropfen zwischen Metallplättchen und Thermoelement (Experiment C): Bewegen sich die Gefrierfronten in beiden Stufen in entgegengesetzte Richtungen (rot), so ist zunächst der charakteristische „Doppelpeak“ zu beobachten und im Anschluss in der zweiten Gefrierstufe erst ein steiler Anstieg des Potentials, das dann innerhalb von 20 s langsam verschwindet. Hervorzuheben ist außerdem eine signifikante Abbruchkante kurz dem Ende des elektrischen Effekts. Bewegt sich die Eisfront in beiden Stufen jeweils in die gleiche Richtung (schwarz), so fällt auf, dass der zweite Peak (in der ersten Gefrierstufe) gar nicht oder nur ganz schwach ausgeprägt ist und dass der Effekt in der zweiten Gefrierstufe zwar die gleiche Form aufweist, aber deutlich schwächer ausgeprägt ist.

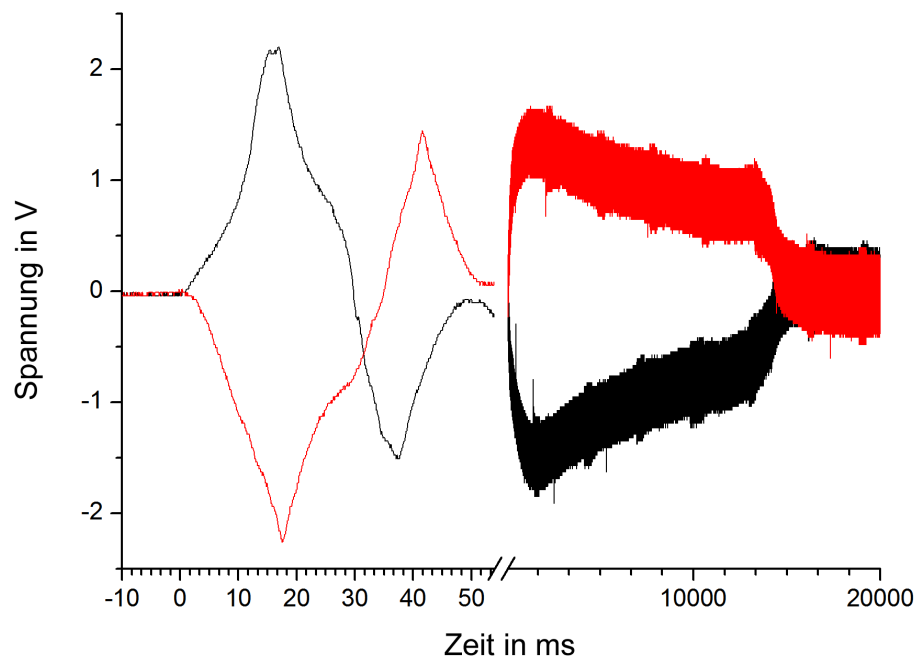


Abbildung 49: Dendritisches Wachstum nach oben (rot) hat einen negativen elektrischen Effekt in der zweiten Gefrierstufe zur Folge und dendritisches Wachstum nach unten (schwarz) hat dagegen einen positiven elektrischen Effekt in der zweiten Gefrierstufe zur Folge. In beiden Fällen weist es den charakteristischen Verlauf eines WRF auf, obwohl sich zwei Gefrierfronten aufeinander zubewegen.

5 Methoden zur Simulation der ersten Gefrierstufe

Die Methode der finiten Elemente (FEM) ist ein numerisches Verfahren zur Lösung von partiellen Differenzialgleichungen, das sich insbesondere in Zeiten aktueller Computerleistungsfähigkeit großer Beliebtheit in der theoretischen Chemie und Physik erfreut.^{45–50,236,237} So sind verschiedene kommerzielle und frei verfügbare Softwarepakete erhältlich. Aufgrund der guten Kombinationsmöglichkeit verschiedener physikalischer Phänomene und gleichzeitiger Benutzerfreundlichkeit wird hier die kommerzielle Software *Comsol Multiphysics*® verwendet.²³⁸ Wie aus der Bezeichnung der Methode ersichtlich, wird das zu untersuchende Objekt in eine begrenzte Anzahl von Elementen unterteilt, für die jeweils alle Differentialgleichungen gelöst werden. Je höher die Anzahl der Freiheitsgrade (Anzahl der Elemente, Zeitschritte), desto genauer, aber auch langwieriger sind die Berechnungen, sodass ein guter Kompromiss zwischen Genauigkeit und Geschwindigkeit gefunden werden muss. Die Rechnungen übernimmt ein aktueller PC mit besonders großem Arbeitsspeicher (Intel i7 2,8 GHz und 32 GB RAM).

5.1 FEM Basismodell

Die Grundidee des Modells ist es, dem System eine planare Gefrierriechung mit einer vorgegebenen dendritischen Gefriereschwindigkeit u , die sich an den Ergebnissen der Experimente dieser Arbeit und theoretischen und praktischen Resultaten anderer Wissenschaftler orientiert, vorzugeben.^{9,21,40,140,164} Anhand der mittleren Temperatur im jeweils gefrierenden Element wird dort der maximal mögliche Eisanteil x berechnet und die Wärmeleitfähigkeit κ und die Wärmekapazität c_p entsprechend geändert. Außerdem wird der entsprechende Anteil der Schmelzenthalpie ΔH_m in jenem Element freigesetzt. Unter Variation der Größe des Tropfens, der Gefriereschwindigkeit und des Übergangskoeffizienten für den Wärmetransport an die Umgebung soll sowohl die Evolution der Temperaturverteilung als auch die Verteilung des Eisanteils innerhalb des Tropfens simuliert werden. Letztendlich soll durch weitere Reduzierung der Tropfengröße bestimmt werden, unter welchen Umständen ein einstufiges Gefrieren möglich ist. Es wird dabei eine starke Unterkühlung des Tropfens (25 K) angenommen, und sowohl die Gefriereschwindigkeit u als auch der Wärmeübergangskoeffizient α variiert, um ihren Einfluss auf den kritischen Radius r_{krit} zu bestimmen.

Hierzu wird der kugelförmige Tropfen zunächst auf ein rotationssymmetrisches 2D-Modell reduziert (Abbildung 50), um die Berechnung auf Grund deutlich weniger Freiheitsgrade bei gleichem Informationsgewinn enorm zu beschleunigen. Der so erzeugte Halbkreis ist in 90 Zonen unterteilt, die sich auf 30 horizontale und fünf sphärische

Schichten verteilen, welche das schnelle, planare, dominierende Wachstum sowie den zusätzlichen Eisanteil durch Wärmeleitung nach außen repräsentieren. Aufbauend auf den Überlegungen in Kapitel 2.5, wird das Gefrieren durch die Änderungen der Wärmekapazität c_p und der Wärmeleitfähigkeit κ eines Volumenelements sowie gleichzeitiger Wärmeproduktion ($\hat{=}$ Schmelzenthalpie $\Delta H_m(T)$) in diesem Volumenelement

$$P_V = x \cdot \frac{\Delta H_m \cdot \rho \cdot u}{d} \quad (46)$$

simuliert. Die Wärmequellen werden schichtweise in gleichmäßigen Zeitschritten aktiviert, um eine konstante Wachstumsgeschwindigkeit u zu simulieren. Es werden drei verschiedene Geschwindigkeiten 2, 10 und 50 cm/s verwendet, welche den gesamten Bereich berechneter und experimentell bestimmter Werte für die Gefriereschwindigkeit von unterkühltem Wasser bei -25°C umfassen (siehe Abbildung 36 (blaue Dreiecke) auf S. 60).^{9,21,29,30,40,140,164}

Der Wärmeübergangskoeffizient α zwischen Wasser und umgebender Luft (Abbildung 50, blaue Linie) ist abhängig vom Radius r des Tropfens, der Wärmeleitfähigkeit der Luft κ_{Luft} sowie der Nusselt-Zahl.^{197,239}

$$\alpha = \frac{Nu \cdot \kappa_{Luft}}{2r} \quad (47)$$

Die kinematische Viskosität ν , die Prandtl-Zahl Pr , die Reynolds-Zahl Re sind abhängig von der Temperatur aber nicht vom Radius des Tropfens.^{94,195–197}

$$Nu = 2 + 0,6 \cdot Pr^{0,33} \cdot Re^{0,5} = 2 + 0,53 \cdot \sqrt{\frac{2r \cdot u_{Luft}}{\nu}} \quad (29)$$

Für geringe relative Geschwindigkeiten der kühlenden Luft u_{Luft} kann der Einfluss Konvektion vernachlässigt werden, da die Tropfenradien r sehr klein sind und daher die Nusselt-Zahl Nu und der Wärmeübergangskoeffizient α nicht signifikant erhöht werden, sodass ein einfacher Zusammenhang zwischen Wärmeübergangskoeffizient α und Tropfenradius r resultiert:

$$\alpha = \frac{\kappa_{Luft}}{r} \quad (48)$$

Wie eingangs erwähnt, entstehen im akustischen Levitator Wirbelfelder, die für einen erhöhten Wärmeübergangskoeffizienten sorgen. Aus Experimenten mit 3 mm großen Tropfen von Bauerecker et al. mit einer Hochgeschwindigkeitsinfrarotkamera kann mit Hilfe des Newtonschen Abkühlgesetzes (Gleichung 38) der Wärmeübergangskoeffizient auf $\alpha_{exp} \approx 200 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ abgeschätzt werden.²¹ Dies entspricht einer relativen Luftge-

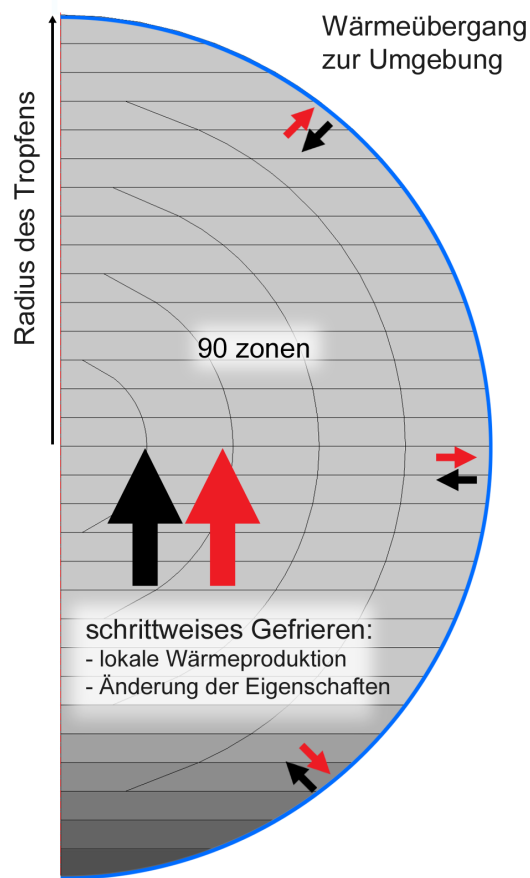


Abbildung 50: Rotationssymmetrisches 2D-Modell zur Simulation insbesondere der ersten dendritischen Gefrierstufe: Der Tropfen ist in 90 ringförmige Zonen unterteilt, die sich auf fünf Kugelschalen und 30 Ebenen verteilen. Jeder Zone ist eine Wärmequelle zugeordnet, die zeitabhängig die latente Wärme produziert. Sowohl die Wärmeleitfähigkeit κ als auch die Wärmekapazität c_p haben zunächst in jeder Zone die Werte für das unterkühlte Wasser. Nach einem Gefriervorgang in der jeweiligen Zone werden die physikalischen Eigenschaften entsprechend des Eisanteils x geändert. Die schwarzen Pfeile geben die Gefrierrichtung und die roten die Richtung des Wärmetransportes an. Am blauen Rand findet der Wärmeübergang zur Umgebung statt, der abhängig vom Radius, von der Unterkühlung und von der relativen Tropfengeschwindigkeit ist. Mit Erlaubnis von *J. Phys. Chem. B*, **2016**, *120*, 504–512 nachgedruckt. Copyright 2016 American Chemical Society.

schwindigkeit $u_{Luft} \approx 10$ m/s. Darüber hinaus wird auch das Verhalten unter extremen Bindungen (Unwetter) mit relativen Geschwindigkeiten von 100 m/s berücksichtigt (Gleichung 29). Der Wärmefluss \dot{q} an der Oberfläche ist abhängig von der Temperaturdifferenz zwischen Tropfen und Umgebung. Im Modell resultiert daher folgende Randbedingung

$$-w(-\kappa \nabla T) = \alpha \cdot \Delta T, \quad (49)$$

die mit der generellen Wärmebilanzgleichung innerhalb jeder Zone mit der internen Löservariable von Comsol w gekoppelt ist:

$$\rho c_p \frac{\delta T}{\delta t} + \rho c_p \cdot w \nabla T = \nabla(\kappa \nabla T) + Q \quad (50)$$

Um den maximalen Eisanteil $x = x_{cp} + x_{trans}$ auch für kleine Tropfen korrekt zu ermitteln, wird der Wärmetransfer innerhalb des Tropfens wie folgt berücksichtigt und der theoretische Eisanteil x_{cp} , der aus der einfachen Bilanzgleichung von Pruppacher (Gleichung 24) erhalten wird, um x_{trans} erhöht. Zunächst kann die Wärme in das hinter der Phasengrenze liegende Eis, aber vor allem auch in die unterkühlte flüssige Phase davor übertragen werden (vgl. Abbildung 50):

$$x_{trans} = x_{trans,s} + x_{trans,l} \quad (51)$$

$$x_{trans,l} = \frac{1/2 \cdot (\kappa_s + \kappa_l) \Delta T_i^* \cdot A_{i,l}}{V_i \cdot d_i \cdot P_V} = \frac{1/2 \cdot (\kappa_s + \kappa_l) \Delta T_i^* \cdot A_{i,l}}{\rho \cdot V_i \cdot u \cdot \Delta H_m} \quad (52)$$

$$x_{trans,s} = \frac{2/3 \cdot (\kappa_s + \kappa_l) \Delta T_{i-1}^* \cdot A_{i,s}}{\rho \cdot V_i \cdot u \cdot \Delta H_m} \quad (53)$$

Hier sind $A_{i,s}$ und $A_{i,l}$ die jeweiligen Grenzflächen des Elements zur flüssigen und festen Phase, und ΔT_i^* und ΔT_{i-1}^* die mittleren Temperaturdifferenzen zwischen dem aktiven Element in den jeweils angrenzenden Volumenelementen und V_i das Volumen der gefrierenden Zone. Durch die Vorfaktoren 1/2 und 2/3 wird dem größeren Anteil von Wärmeleitung durch Eis in Richtung des Eises Rechnung getragen, welche deutlich größer als die von flüssigem Wasser ist. Demgegenüber steht jedoch der deutlich größere Temperaturgradient in Richtung des unterkühlten Wassers. Um den zusätzlichen Eisanteil durch Wärmetransport möglichst genau abzubilden, wäre es am besten, die Berechnungen für x_{trans} (Gleichung 51-53) in jedem Schritt zu wiederholen. Dies führt jedoch auf der einen Seite zu einer exorbitanten Steigerung der benötigten Rechenleistung und andererseits auch nur zu einer kleinen Steigerung der Genauigkeit, da die Temperaturdifferenzen sehr

klein sind. Daher werden als Kompromiss vier zusätzliche Iterationen bei Erreichen von Schicht 8, 15, 22 und 30 eingeführt.

5.2 Erweitertes FEM Modell

Obiges Modell verzichtet auf die Temperaturabhängigkeit von Wärmekapazität, Wärmeleitfähigkeit und Schmelzenthalpie. Dagegen wird diese hier berücksichtigt und führt zu einem erhöhten adiabatischen Eisanteil (vgl. Gleichung 25).

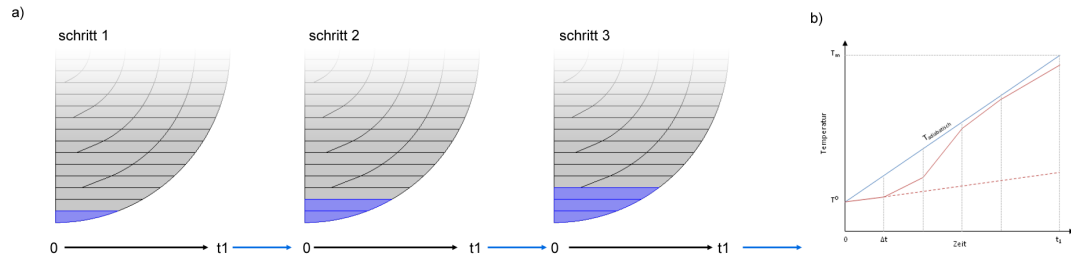


Abbildung 51: Schema des erweiterten FEM-Modells: a) Schema der ersten drei Berechnungsschritte (von 30): Im blauen Bereich kann der Eisanteil erhöht werden. Die Startwerte des nächsten Schrittes werden durch das Endergebnis des vorherigen definiert (blaue Pfeile). b) Der Vergleich zwischen aktueller Temperatur (rot), welche durch Wärmeabgabe an benachbarte unterkühlte Elemente und die umgebende Luft unter der adiabatischen Temperatur liegen kann, und theoretischer adiabatischer Temperatur $T_{i,adia}$ (blau) wird genutzt, um den gebildeten Eisanteil so anzupassen, dass die tatsächliche Temperatur möglichst der adiabatischen Temperatur entspricht.

Des Weiteren wird die Berechnung durch Nutzen einer Schleife (Abbildung 51) deutlich beschleunigt, da auf diese Weise sehr viele Variablen eingespart werden, indem der Löser nicht einen Rechenschritt sondern 30 beinhaltet, dessen Startwerte jeweils die Endwerte des vorherigen Schrittes sind. Jeder Schritt simuliert den Zeitraum $t_1 = \frac{d}{30 \cdot u_1}$, der benötigt wird um eine der 30 Schichten gefrieren zu lassen.

Eine weitere Verfeinerung ist die permanente Anpassung des neu gebildeten Eisanteils pro Zeit \dot{x}_i an den tatsächlichen Wärmeabtransport.

$$\dot{x}_i = \dot{x}_i' \cdot (1 + x_{i,out}') \quad (54)$$

Dies wird durch Vergleich der aktuellen mittleren Temperatur im Element T_i' mit der nach adiabatischen Bedingungen erwartbaren Temperatur $T_{i,adia}'$ aus dem letzten internen Berechnungsintervall realisiert (Gleichungen 54–56).

$$x'_{i,out} = (T'_{i,adia} - T'_i) \cdot \frac{c_{p,i}}{\Delta H_m} \quad (55)$$

So wird der im letzten Intervall an die Umgebung (angrenzende unterkühlte Flüssigkeit, umgebende Luft) abgegebene Wärmeanteil $x'_{i,out}$ erhalten. Die unter adiabatischen Bedingungen zu erwartende Temperatur zum Zeitpunkt t lässt sich aus der Temperatur zu Beginn des Rechenschritts T_i^0 , dem adiabatischen Eisanteil $x_{i,adia}$ sowie der Wärmekapazität des Elements $c_{p,i}$ und der Schmelzenthalpie ΔH_m berechnen.

$$T'_{i,adia} = T_i^0 + x_{i,adia} \cdot \frac{t \cdot \Delta H_m}{t_1 \cdot c_{p,i}} \quad (56)$$

Durch diese Anpassungen sind zum einen für die erste Schicht 30 Iterationen möglich (Basismodell nur 5) und zum anderen wird innerhalb einer Iteration der Anstieg des Eisanteils \dot{x} permanent angepasst, sodass dieser die Realität besser abbildet und auch in einer Iteration ein Eisanteil von 100% erreicht werden kann. Unter Verwendung von temperaturabhängigen physikalischen Eigenschaften des Wasser werden Rechnungen für unterschiedliche Unterkühlungen 13, 30 und 45 K durchgeführt. Die jeweiligen Gefriereschwindigkeiten werden auch hier dem System vorgegeben und orientieren sich an Experimenten und MD-Simulationen. Dabei werden je Unterkühlung zwei Geschwindigkeiten u_{min} und u_{max} eingesetzt (Tabelle 8).

Tabelle 8: Für die temperaturabhängige FEM-Simulation verwendete Werte der Gefriereschwindigkeit. Sie orientieren sich an den experimentellen Werten dieser Arbeit sowie MD-Simulationen (Abbildung 36, lila Dreiecke).

ΔT	u_{min}	u_{max}
15 K	5 cm/s	15 cm/s
30 K	1,7 cm/s	5 cm/s
45 K	0,6 cm/s	1,7 cm/s

Prinzipiell eignet sich das Modell auch, um die zweite langsame Gefrierstufe zu simulieren. Aber die Zeitschritte sollten dann deutlich größer gewählt werden und ferner bietet es sich zur Verbesserung des Ergebnisses an, mehr Schalen als Ebenen bei der Aufteilung des Tropfens zu verwenden, um die Richtung des Wärmeflusses besser zu berücksichtigen.

6 Ergebnisse der FEM-Simulationen

6.1 Unter welchen Umständen ist einstufiges Gefrieren möglich? (Basismodell)

Die FEM-Simulationen liefern neben dem durchschnittlichen Eisanteil des gesamten Tropfens nach der ersten Gefrierstufe (Abbildung 52) auch die Evolution der Eisanteile in den 90 Zonen des Modells sowie die Evolution der Wärmeverteilung im Tropfen. Dabei sind mehrere Resultate festzuhalten: Erstens für große Tropfen ($r \approx 1 \text{ mm}$) entsteht unabhängig von der Gefriereschwindigkeit ($0,02\text{--}0,5 \text{ m/s}$) und der Konvektion ($0\text{--}100 \text{ m/s}$) ein gleichmäßig verteiltes Netzwerk mit einem Eisanteil, der dem der Wärmebilanzgleichung nach Pruppacher - für 25 K Unterkühlung also etwa 27% - entspricht. Die Wärmeabgabe an die Umgebung ΔH_{trans} ist also wie angenommen für Tropfen in dieser Größenordnung vernachlässigbar klein. Für Radien zwischen 100 und $1 \text{ }\mu\text{m}$ wird zunehmend der Einfluss der Kühlung durch die umgebende Luft bemerkbar, der zu einem leicht erhöhten Eisanteil im Bereich der Nukleation, aber auch insgesamt zu einer inhomogenen Eisdichteverteilung, führt. Eine Besonderheit ist für Tropfen mit einem Radius von $1 \text{ }\mu\text{m}$ und einer Gefriereschwindigkeit von $0,02 \text{ m/s}$ (keine Konvektion) zu beobachten (Abbildung 52, zweites Bild von links untere Reihe). Hier ist nach der ersten Gefrierstufe der Eisanteil mit etwa 70% schon deutlich erhöht, aber sehr ungleichmäßig verteilt. Es bildet sich eine Schale, die das meiste flüssige Wasser „granatenartig“ im Innern des Tropfens einschließt. Für kleine Radien wird der Einfluss der Wärmeabgabe immer größer, sodass abhängig von der Gefriereschwindigkeit und dem Wärmeübergangskoeffizienten ab einer Größe von etwa $0,1\text{--}1 \text{ }\mu\text{m}$ der komplette Tropfen nach der ersten Gefrierstufe gefroren ist, d.h. ein einstufiges Gefrieren ist für kleine Tropfen mit einem Radius $r < r_{krit} \approx 0,1\text{--}1 \text{ }\mu\text{m}$ zu erwarten.

Der Einfluss der Konvektion ($u_{Luft} = 0\text{--}100 \text{ m/s}$), welche den Wärmeübergangskoeffizienten α erhöht, auf den kritischen Radius r_{krit} ist, wie aus Abbildung 53 ersichtlich, weitaus geringer als der der Gefriereschwindigkeit ($u = 0,02\text{--}0,5 \text{ m/s}$). Wird der Tropfen durch Öl statt durch Luft gekühlt, ist der Wärmeübergangskoeffizient deutlich erhöht, was etwa einer viermal so kleinen Gefriereschwindigkeit entspricht. Des Weiteren zeigen die gestrichelten Linien (rechts) die recht gute Übereinstimmung des FEM-Modells mit den Abschätzungen nach Gleichung 31 bezüglich des Eisanteils nach der ersten Gefrierstufe. Da im Modell der Ort der Wärmeproduktion im Tropfen (Gefrierfront) und der Wärmetransport im Tropfen berücksichtigt werden, kommt es hier zu einer Verbesserung der Ergebnisse durch die FEM-Simulation gegenüber der Abschätzung.

Die Temperaturevolution in Abbildung 54 für Tropfen nahe der kritischen Größe

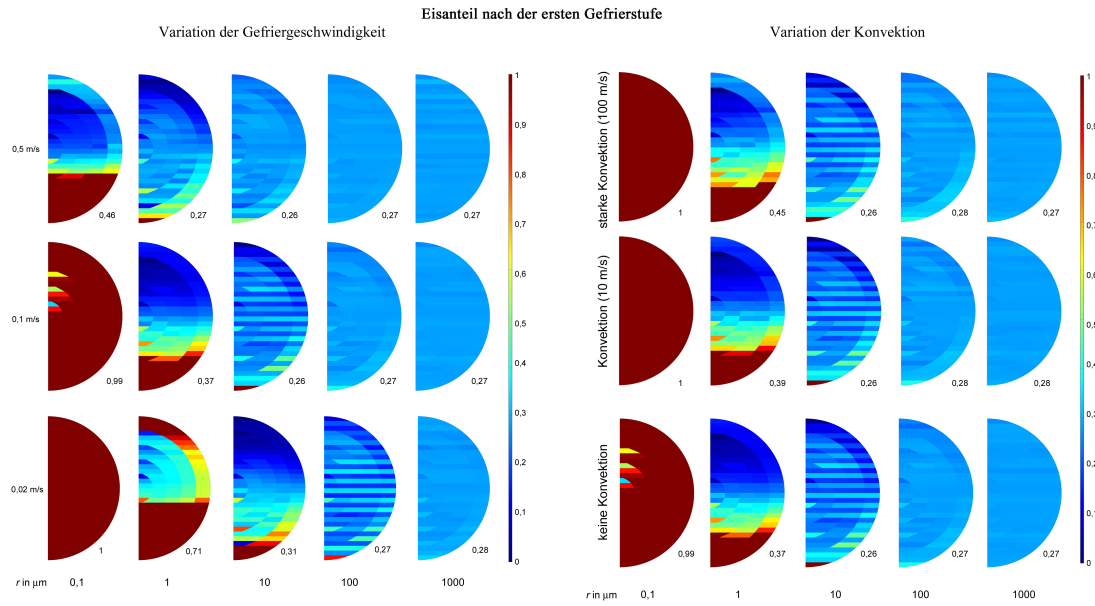


Abbildung 52: Verteilung des Eisanteils nach der dendritischen Gefrierstufe in den 90 Ringzonen des simulierten Tropfens für Radien zwischen 0,1 und 1000 μm . In allen Fällen startet die Phasenumwandlung zentral unten und bewegt sich mit konstanter Geschwindigkeit nach oben. Die Werte unter den jeweiligen Halbkreisen geben den mittleren Eisanteil (1 = 100 % Eis) im gesamten Tropfen an. **Links:** Variation der Gefriergeschwindigkeit u (0,5 m/s (schnell); 0,1 m/s ; 0,02 m/s (langsam)) ohne Konvektion in der Luft. **Rechts:** Variation der Konvektion u_{Luft} (0 m/s; 10 m/s (Levitator); 100 m/s (Sturm)) für eine Gefriergeschwindigkeit von 0,1 m/s, d. h. die untere rechte Zeile und die mittlere linke Zeile sind identisch. Mit Erlaubnis von *J. Phys. Chem. B*, **2016**, *120*, 504–512 nachgedruckt. Copyright 2016 American Chemical Society.

($r = 0,5\text{--}1\ \mu\text{m}$) für unterschiedliche Gefriergeschwindigkeiten u (0,02–0,5 m/s) verdeutlicht zunächst die Wärmespeicherung im (Netzwerk)-eis in der unteren Hälfte des Tropfens (rot $\approx 0^\circ\text{C}$). Nur der Fall oben links (0,02 m/s und 0,5 μm) liegt unter dem kritischen Radius, d. h. in allen anderen Fällen kann nicht genügend Wärme abgeführt werden, um den Tropfen in einem einstufigen Prozess gefrieren zu lassen. Verdeutlicht wird dies durch das Abkühlen des Tropfens unter den Schmelzpunkt am Ende des Gefriervorgangs. Darüber hinaus ist ein leichter Wärmestau im oberen Drittel des Tropfens zu erahnen (untere Zeilen, 60–80 %). Unter diesen Umständen bildet sich, wie in Abbildung 52 zu erkennen eine Eishülle im oberen Teil des Tropfens.

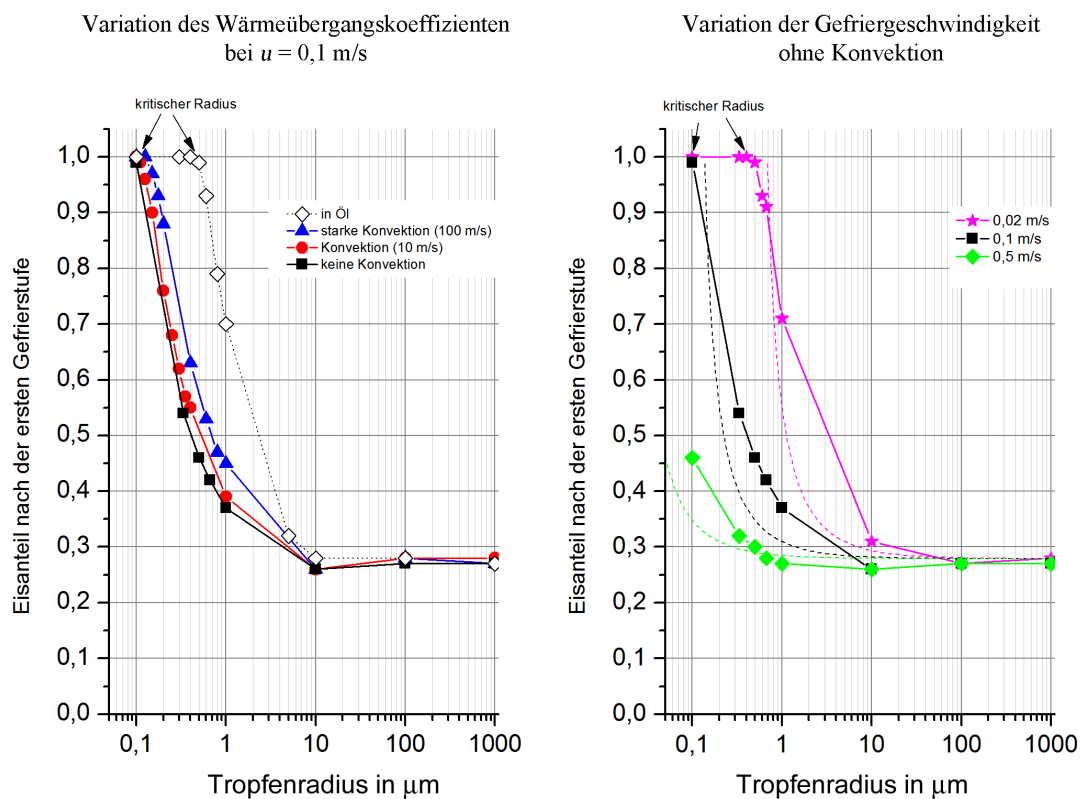


Abbildung 53: Berechneter (*Comsol Multiphysics*[®]) maximaler Eisanteil nach der ersten Gefrierstufe für eine Unterkühlung von 25 K in Abhängigkeit vom Radius. Links: Variation des Wärmeübergangskoeffizienten durch Konvektion oder Öl als umgebendes Medium. Rechts: Variation der Gefriereschwindigkeit u (0,02–0,5 m/s). Die gestrichelten Kurven geben die Abschätzung des Eisanteils nach Gleichung 31 wieder. Die beiden schwarzen Kurven sind identisch. Mit Erlaubnis von *J. Phys. Chem. B*, **2016**, 120, 504–512 nachgedruckt. Copyright 2016 American Chemical Society.

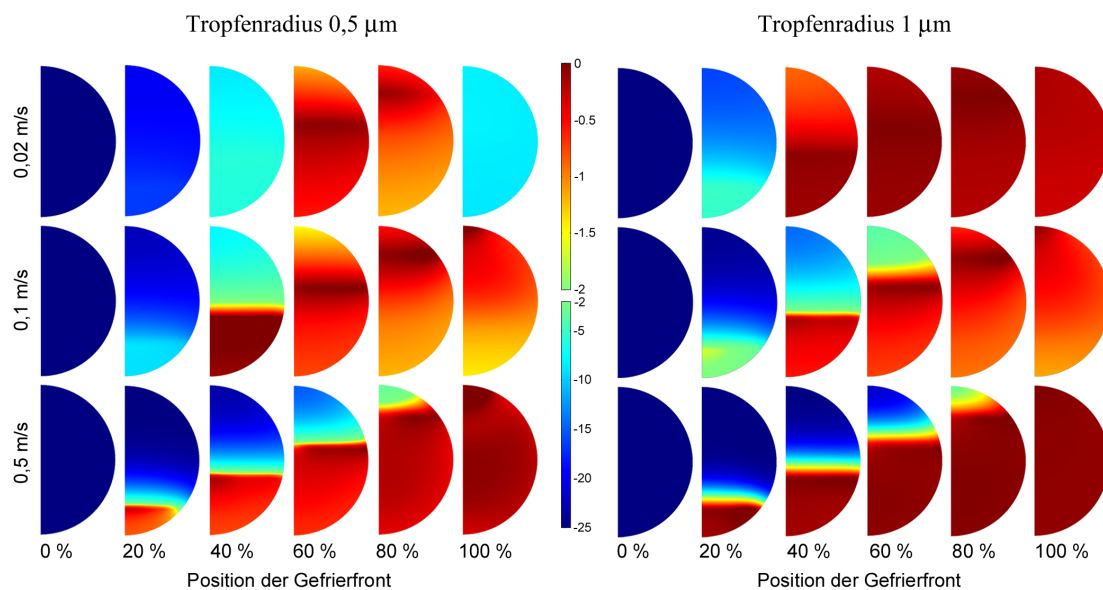


Abbildung 54: Evolution der Temperaturverteilung im Tropfen in der ersten Gefrierstufe für unterschiedliche Gefriereschwindigkeiten ohne Konvektion für zwei Radien nahe der kritischen Größe bei voranschreitender Gefrierfront in 20%-Schritten (links $0,5\ \mu\text{m}$; rechts $1\ \mu\text{m}$). Es ist zu beachten, dass die Skala nicht linear ist, sondern oberhalb von -2°C gestreckt ist. Das Eis (unten) erwärmt sich immer auf etwa 0°C . Der entsprechende Eisanteil findet sich in Abbildung 52. Mit Erlaubnis von *J. Phys. Chem. B*, **2016**, *120*, 504–512 nachgedruckt. Copyright 2016 American Chemical Society.

6.2 Ergebnisse des FEM-Modells mit temperaturabhängigen Variablen

Zunächst werden die beiden FEM-Modelle mit gleichen Parametern ($\Delta T, u, r$) gegenübergestellt, um Unterschiede und Gemeinsamkeiten zu charakterisieren (Abbildung 55). Dabei fällt auf, dass der kritische Radius r_{krit} in beiden Fällen etwa $0,1 \mu\text{m}$ beträgt, obwohl die Modelle für größere Tropfen durchaus signifikante Unterschiede im resultierenden Eisanteil aufweisen. Erstens ist der adiabatische Eisanteil für das temperaturabhängige Modell etwa 20 % größer, welcher jeweils für Tropfen im Millimeterbereich erreicht wird. Zweitens ist im temperaturabhängigen Modell der zusätzliche Eisanteil durch Wärmeabgabe etwas kleiner, da die Wärmeleitfähigkeit der Luft für tiefe Temperaturen abnimmt. Beide Verfeinerungen des Modells (adiabatischer Eisanteil und Wärmeübergangskoeffizient) neigen also dazu sich zu kompensieren.

Neben der Gefriereschwindigkeit u und der Größe des Tropfens ist augenscheinlich die Unterkühlung des Tropfens ΔT ein wichtiger Parameter für den kritischen Radius r_{krit} sowie für die Eisverteilung nach der ersten Gefrierstufe in etwas größeren Tropfen. Die Ergebnisse einer Parameterstudie, die den Einfluss der Unterkühlung ($\Delta T = 15, 30$ und 45 K) auf die Verteilung des Eisanteils nach der ersten Gefrierstufe analysiert, sind in Abbildung 56 dargestellt. Für jede Unterkühlung sind zwei unterschiedliche Gefriereschwindigkeiten vorgegeben, welche sich an den experimentellen und simulierten Daten orientieren (siehe Tabelle 8, S. 83). Zunächst ist im Vergleich bei den großen Tropfen ($d = 2 \text{ mm}$) die Erhöhung des adiabatischen Eisanteils ($\approx 20\text{--}80 \%$) mit zunehmender Unterkühlung ΔT zu beobachten. Der Eisanteil ist in dem Fall gleichmäßig verteilt. Der kritische Radius r_{krit} , bei dem 100 % Eis nach der ersten Gefrierstufe möglich ist, liegt auch hier bei etwa $0,1 \mu\text{m}$. Die jeweils langsamere Gefriereschwindigkeit ermöglicht jeweils einen etwas größeren kritischen Radius. Ebenso verhält es sich bei größeren Unterkühlungen, sodass der kritische Radius für die Kombination 45 K und $0,6 \text{ cm/s}$ mit knapp $10 \mu\text{m}$ am größten ist. Tropfen mit einem Radius von $1\text{--}100 \mu\text{m}$ weisen asymmetrische Eisverteilungen auf. Die Unterseite des Tropfens (Startpunkt des Gefriervorgangs) weist gegenüber dem adiabatischen Eisanteil erhöhte und die gegenüberliegende Seite erniedrigte Eisanteile auf. Ferner kann der Eisanteil im Kern oder der Hülle des Tropfens erhöht sein. Auch Mischformen sind möglich, sodass beispielsweise im unteren Teil des Tropfens die Hülle und im oberen Teil des Tropfens der Kern einen erhöhten Eisanteil aufweisen (z. B. 30 K ; $1,7 \text{ cm/s}$; $100 \mu\text{m}$).

Für das erweiterte FEM-Modell ist die Temperaturevolution beim Gefrieren eines unterkühlten Wassertropfens mit einem Radius knapp über der kritischen Größe am Beispiel eines $1 \mu\text{m}$ großen Tropfens mit einer Unterkühlung von 30 K in Abbildung 57 gezeigt. Im Bereich des frisch gebildeten Eises ist es immer am wärmsten. Die Wärme wird an-

fangs wegen der Krümmung der Tropfenoberfläche besonderes gut in den unterkühlten Kern des Tropfens abgegeben, sodass sich eine konkave Temperaturverteilung einstellt. Im weiteren Verlauf treten die Randeffekte in den Hintergrund (ca. 1/3–2/3 der Gefrierstrecke). Gegen Ende des Gefriervorgangs kann die Wärme auf Grund der Krümmung des Tropfens immer schlechter in den flüssigen Anteil transportiert werden. Es resultiert ein Wärmestau an der Außenseite des verbleibenden flüssigen Anteils (siehe Abbildung 57 untere Zeile ab $84\ \mu\text{s}$).

Im Gegensatz dazu sind beim Gefrieren eines deutlich größeren, unterkühlten Tropfens ($r = 1\text{ mm}$) kaum Randeffekte zu beobachten (Abbildung 58). Außerdem erwärmt die Schmelzenthalpie nur die Grenzschicht zwischen dendritischem Eis und unterkühlter Phase, sodass der Großteil des unterkühlten Wassers zunächst von der Erwärmung verschont bleibt. Dies steht im Einklang mit älteren Experimenten, in denen das Gefrieren eines unterkühlten Wassertropfens auch per Hochgeschwindigkeitsinfrarotkamera aufgezeichnet wurde.²¹

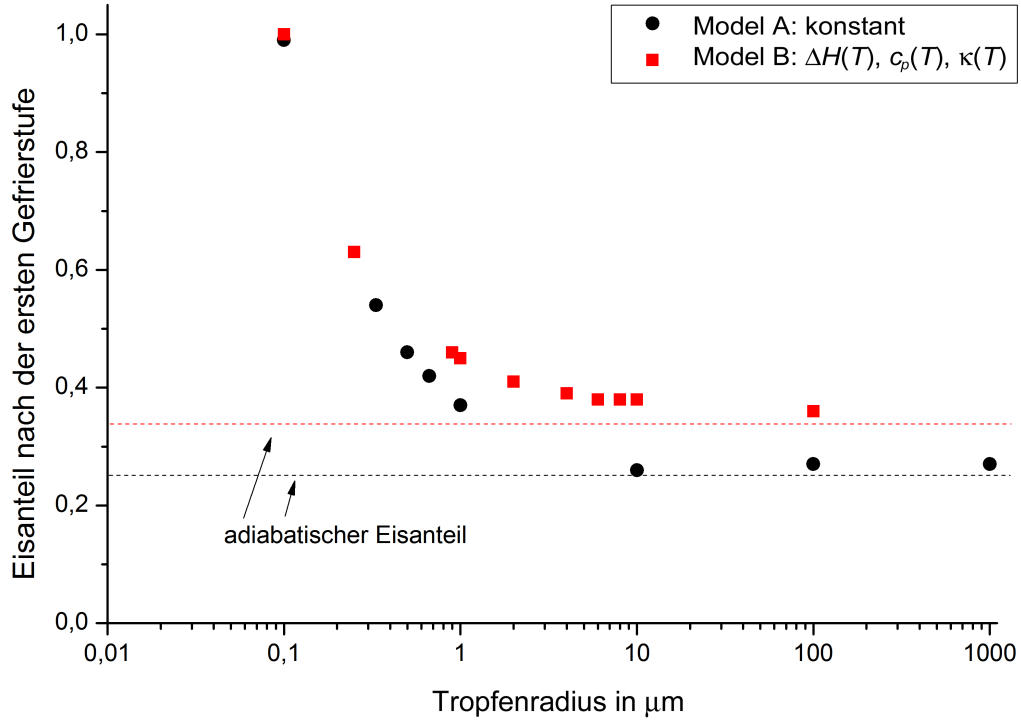


Abbildung 55: Vergleich der beiden FEM-Modelle: Eisanteil nach der ersten Gefrierstufe für eine Gefriereschwindigkeit $u = 0,1$ m/s und eine Unterkühlung von $\Delta T = 25$ K (ohne zusätzliche Konvektion) für Radien zwischen $0,1$ und $1000 \mu\text{m}$. Für große Tropfen wird jeweils lediglich der adiabatische Eisanteil erreicht, welcher unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit (Modell B, rote Quadrate) allerdings größer ist. Für kleinere Tropfen im Mikrometerbereich nimmt der Eisanteil bis zum kritischen Radius r_{krit} (Eisanteil = 1) immer mehr zu. Dieser liegt für beide Modelle bei etwa $0,1 \mu\text{m}$. Die gestrichelten Linien verdeutlichen den adiabatischen Eisanteil des Modells (d.h. ohne Wärmetransport nach außen).

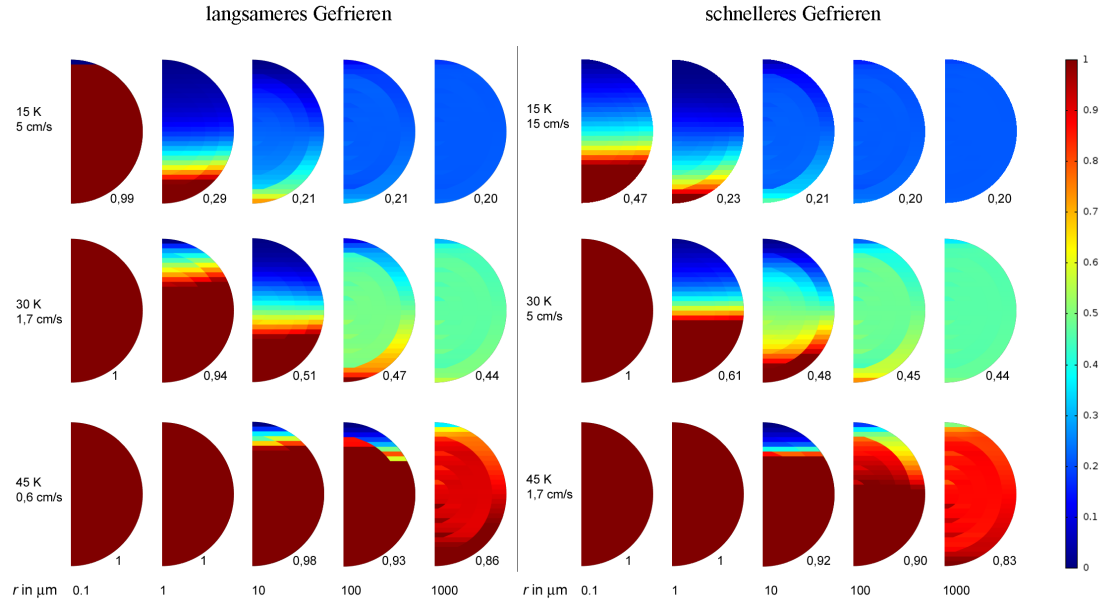


Abbildung 56: Verteilung des Eisanteils nach der ersten Gefrierstufe für Unterkühlungen von 15, 30 und 45 K und Radien zwischen 0,1 und 1000 μm sowie jeweils zwei unterschiedliche Geschwindigkeiten (linker Block langsam, rechter Block schnell), verbessertes neues FEM-Modell. Der Tropfen gefriert jeweils von unten nach oben. Die Werte rechts unter den Halbkreisen geben den gemittelten Eisanteil im gesamten Tropfen an. Große Tropfen (1 mm) zeigen einen relativ homogen verteilten adiabatischen Eisanteil. Sehr kleine Tropfen 0,1–1 μm können bis auf den Fall $\Delta T = 15 \text{ K}$ und $u = 15 \text{ cm/s}$ einstufig gefrieren (Eisanteil $x = 1$). Im Größenbereich dazwischen ergibt sich eine asymmetrische Verteilung des Eises: Erstens neigt der untere Bereich des Tropfens zu einem überdurchschnittlich großen und die obere Hälfte des Tropfens zu einem unterdurchschnittlich großen Eisanteil. Zweitens ist sowohl ein erhöhter Eisanteil im Bereich der Hülle (z. B. 30 K; 1,7 cm/s, 1 μm) als auch im Innern des Tropfen möglich (z. B. 45 K; 0,6 cm/s, 10 μm). Ferner sind Mischformen mit erhöhten Eisanteil in der Hülle im unteren Teil und im Kern der oberen Hälfte des Tropfens möglich (z. B. 30 K, 1,7 cm/s, 100 μm).

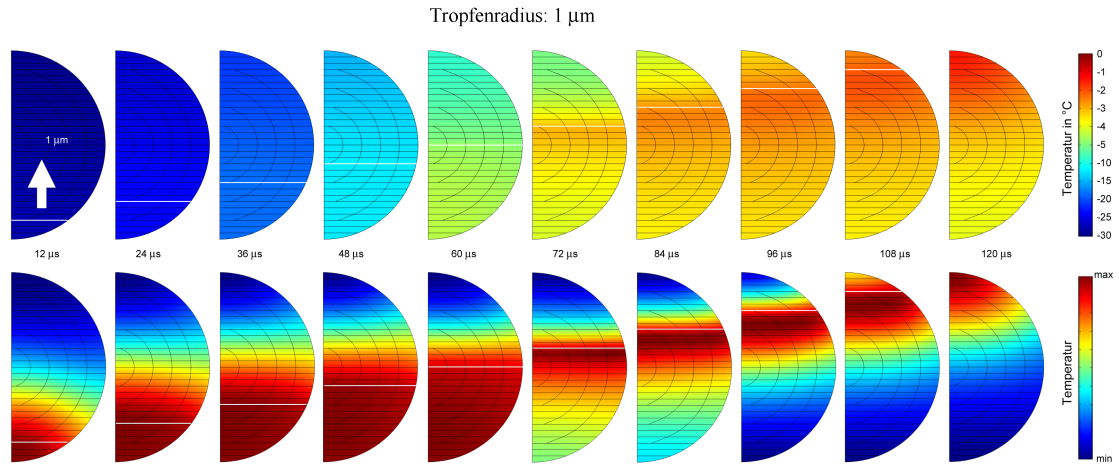


Abbildung 57: Temperaturevolution beim Gefrieren eines unterkühlten ($\Delta T = 30\text{ K}$) Tropfens mit einem Radius von $1\text{ }\mu\text{m}$ und einer Gefriergeschwindigkeit von $1,7\text{ cm/s}$, verbessertes FEM-Modell. Die Eisverteilung nach der ersten Gefrierstufe für diesen Tropfen ist in Abbildung 56 in der zweiten Spalte der zweiten Reihe dargestellt. **Obere Zeile:** Die weiße Linie gibt die Position der Gefrierfront an. Es ist zu beachten, dass die Skala oberhalb von $-5\text{ }^\circ\text{C}$ gedehnt ist. **Untere Zeile:** Gleiche Sequenz wie oben, aber die Temperaturverteilung ist auf die jeweiligen Minimal- und Maximalwerte skaliert.

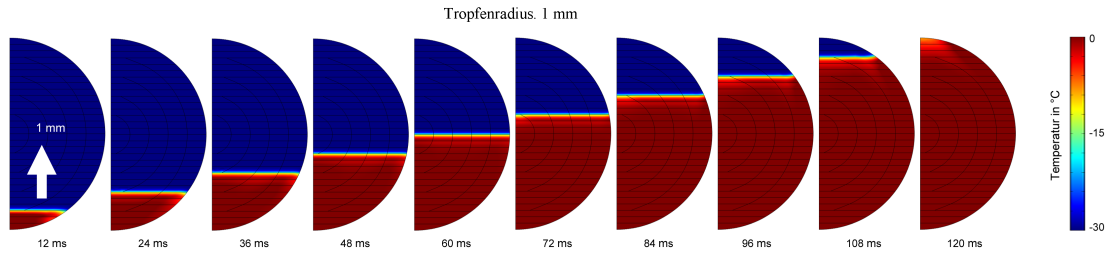


Abbildung 58: Temperaturevolution beim Gefrieren eines unterkühlten ($\Delta T = 30\text{ K}$) Tropfens mit einem Radius von 1 mm und einer Gefriergeschwindigkeit von $1,7\text{ cm/s}$. Im Falle des größeren Tropfens ($r = 1\text{ mm}$) spielt die Wärmeabgabe an die Umgebung praktisch keine Rolle. Es resultiert eine durchweg homogene Verteilung der Temperatur für den flüssigen und den dendritisch gefrorenen Bereich ohne signifikante Randeffekte.

7 Diskussion

7.1 Gefriereschwindigkeit und dendritische Strukturen

Bis heute ist in der Atmosphäre Wasser mit Unterkühlungen ΔT bis etwa 42 K per Lidar⁽⁹⁾ vom Boden und in situ mit Spezialflugzeugen nachgewiesen. „Die tiefste Temperatur, bei der reine Wassertropfen länger als den Bruchteil einer Sekunde existieren können, bevor sie homogen gefrieren, ist von der Tropfengröße abhängig.“¹⁷ So setzt beispielsweise die homogene Nukleation eines 10 μm Tropfens bei etwa -39°C ein.^{17,241} Im Labor hingegen werden für Tropfen mit einem Durchmesser von etwa 200 nm Unterkühlungen von 41 K und für sehr kleine Tropfen ($d = 7\text{ nm}$) durch extrem hohe Kühlraten kurzzeitig 73 K erreicht.^{15,241,242} Wird jedoch auch die Gefriereschwindigkeit bestimmt, so sind Unterkühlungen bis 24 K bekannt.¹⁶⁷ Dies entspricht auch der maximalen Unterkühlung der Tropfen in dieser Arbeit. Wilson und Haymet geben 14 K als häufigste Unterkühlung für Tropfen mit einem Durchmesser von etwa 1 mm an.²⁴³ Dies wird ebenso experimentell durch diese Arbeit bestätigt, denn 77 % der untersuchten Tropfen gefrieren bei einer Unterkühlung zwischen 12 und 18 K.

Dabei ist die Nukleation heterogen und erfolgt in der Regel an der Oberfläche und vorzugsweise an der Grenzfläche zu einer der Elektroden (sofern vorhanden). Auch in der Atmosphäre ist die Oberflächennukleation vorherrschend.^{18,244}

Die ermittelte Temperaturabhängigkeit der Gefriereschwindigkeit u in der ersten Gefrierstufe (Abbildungen 36 und 37, S. 60) stimmt insbesondere gut mit den Werten aus dem Standardwerk „Microphysics of Clouds and Precipitation“ von Pruppacher und Klett überein.⁹ Dort wurde ebenso das Gefrieren unterkühlter Wassertropfen untersucht ($\Delta T < 18\text{ K}$). Allerdings konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit höhere Unterkühlungen bis 24 K erreicht werden. Dies ist insbesondere auf die Nutzung des Ultraschall-Levitators und der damit verbundenen kontaktlosen Positionierung der Tropfen zurückzuführen. Tendenziell wurden im Bereich von 12–16 K Unterkühlung etwas höhere Geschwindigkeiten ermittelt als bei Pruppacher. Desgleichen berichten Shibkov et al. für Unterkühlungen bis etwa 15 K sehr ähnliche Werte wie in dieser Arbeit.¹⁴⁰ Für tiefere Temperaturen zeigen sie allerdings deutlich größere Gefriereschwindigkeiten an (Faktor 2). Jedoch ist hier zu beachten, dass dort keine Tropfen, sondern dünne Wasserschichten erforscht wurden. Weiterhin zeigen aktuellere Experimente von der Gruppe um Lü ähnlich anwachsende Gefriereschwindigkeiten mit Erhöhung der Unterkühlung.¹⁶⁷ Sie verwenden ebenfalls die akustische Levitation zur Positionierung der Tropfen ($d \approx 3\text{ mm}$), aller-

⁹ Abkürzung für engl. **Light detection and ranging**. Die Funktion ist ähnlich der eines Radars. Anstatt Radiowellen werden Laserstrahlen verwendet.²⁴⁰

dings wird die Geschwindigkeit nicht per Hochgeschwindigkeitskamera ermittelt, sondern es wird mit einem Thermoelement direkt neben dem Tropfen die Gefrierdauer der ersten Gefrierstufe bestimmt, also die Zeit von maximaler Unterkühlung bis zum Erreichen der Schmelztemperatur. Diese indirekte Methode ist aber ungenauer als die direkte Messung per Kamera, denn es wird nur die Temperatur an einer Position nahe des Tropfens ermittelt. Gleichwohl werden vergleichbare Ergebnisse (etwas geringere Geschwindigkeiten als in dieser Arbeit) erzielt, sodass ihre Methode eine kostengünstige Alternative zur Anschaffung einer sehr teuren Hochgeschwindigkeitskamera darstellt. Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Gefriergeschwindigkeit ist Fluoreszenzspektroskopie, da in Wasser gelöste Stoffe zunächst in der flüssigen Phase verbleiben und nicht ins Eis inkorporiert werden.^{9,231} Nachteilig an dieser Methode ist der notwendige Zusatz eines fluoreszierenden Stoffes (z. B. Chinin). Von Vorteil hingegen ist, dass Reflektionen des Wassertropfens vermieden werden können, da nun die flüssige Phase Licht emittiert. Es verbleibt jedoch die Frage, ob so genügend Licht für die Aufzeichnung der schnellen und kurzen Phasenumwandlung zur Verfügung steht.

Ebenso sind auch MD-Simulationen⁽¹⁰⁾ zur Wachstumsgeschwindigkeit aus der unterkühlten Flüssigkeit vorhanden. Hier deckt insbesondere die Gruppe um V. C. Weiss einen großen Temperaturbereich ab ($\Delta T < 46$ K).⁴⁰ Genau wie die Gruppe um Rozmanov veröffentlichen diese Forscher ein Geschwindigkeitsmaximum für Unterkühlungen zwischen 10 und 15 K, was auf die in ihren Modellen berücksichtigte Wilson-Frenkel-Kinetik zurückzuführen ist, die eine Verlangsamung der Diffusion durch Absenken der Temperatur zur Folge hat.^{161,164} Beide Berechnungen unterscheiden sich etwa um den Faktor zwei, was hauptsächlich darauf zurückzuführen ist, dass die einen das Wachstum der prismatischen und die anderen das Wachstum der basalen Oberfläche simuliert haben. Den Unterschied in der Wachstumsgeschwindigkeit an basaler und prismatischer Oberfläche hebt Carignano für eine Unterkühlung von 18 K hervor.¹³⁷ Im Vergleich zu den hier experimentell bestimmten Daten stehen zunächst die großen Abweichungen für moderate Unterkühlungen ins Auge (für $\Delta T < 10$ K bis Faktor zehn). Dies kann möglicherweise dadurch erklärt werden, dass in beiden theoretischen Arbeiten die Existenz der vorauslaufenden dendritischen Gefrierphase nicht berücksichtigt wird. Für stärkere Unterkühlungen stimmen die experimentellen Werte relativ gut mit den Werten aus den MD-Simulationen von Weiss et al. überein. Leider liegen bisher keine experimentellen Daten für sehr stark unterkühltes Wasser (25–40 K) vor, sodass die simulierten Daten dort noch keine experimentelle Verifikation haben.

¹⁰MD: Molekuldynamik-Simulationen, hier können auf Grund der benötigten Rechenleistung nur kleine Systeme berechnet werden.

Neben Simulationen und Experimenten gibt es zahlreiche Theorien zu Beschreibung der Wachstumsgeschwindigkeit aus unterkühlten Systemen (siehe Kapitel 2.4.3, ab S. 19). In Abbildung 37 werden die LM-K-Theorie und das Modell aus dieser Arbeit (siehe Gleichung 22, S. 25) mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Für Unterkühlungen bis 15 K stimmen die experimentell bestimmten Werte dieser Arbeit nahezu perfekt mit der LM-K Theorie überein. Liegen tiefere Temperaturen vor, werden durch jene Theorie eher die Flächengefrierexperimente von Shibkov et al. bestätigt. Das in dieser Arbeit neu vorgestellte Modell hingegen beschreibt die experimentellen Werte für niedrige Unterkühlungen ähnlich gut, wie die LM-K-Theorie und für Unterkühlungen zwischen 15 und 24 K wesentlich besser. Es prognostiziert eine maximale Wachstumsgeschwindigkeit für Unterkühlungen von etwa 25 K. Ebenso wie in den MD-Simulationen von Weiss und Rozmanov liegt dem vorgestellten Ansatz die Wilson-Frenkel-Kinetik zu Grunde.^{40,161,164} Darüber hinaus wird der maximale (adiabatische) Eisanteil und damit grundsätzlich auch das Zweiphasen-Gefrieren berücksichtigt. Eine Schwäche des Modells ist der aktive Anteil der Oberfläche des Wassermoleküls f , der abgeschätzt werden muss. Außerdem sind die temperaturabhängigen Variablen ($c_p, \kappa, \Delta H_m, \Delta S_m$ und $\Delta G, D$) experimentell maximal bis -40°C bestimmt, sodass für tiefere Temperaturen extrapoliert werden muss, was beispielsweise für den Diffusionskoeffizienten D mit der von vielen Autoren benutzten Methode nach Vogel-Tamman-Fulcher (Gleichung 20) möglich ist. Insbesondere die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität sei hier genannt (Abbildung 6 auf S. 10), da sie sowohl direkt als auch indirekt (Änderung der Schmelzenthalpie) eine bedeutende Rolle spielt.^{109,239} Überraschend und für die Güte des Modells sprechend, ist, dass die prognostizierte Geschwindigkeit u an der Hyperkühlungsgrenze gegen Null geht. Dies ist nicht auf die Wärmekapazität c_p und die Schmelzenthalpie ΔH_m zurückzuführen, welche zur Berechnung der Hyperkühlungsgrenze verwendet wurden, sondern auf die diffusionslimitierte Geschwindigkeit nach Stokes und Einstein u_0 (Gleichung 19, S. 24). Also die Abnahme der Selbstdiffusion der Wassermoleküle mit zunehmender Unterkühlung.

Die Kenngrößen der Dendriten konnten nur in Einzelfällen dokumentiert werden. Dennoch konnte die Langer, Müller-Krumbhaar Theorie in Bezug auf das Verhältnis von Sekundärabstand (Seitenarmabstand) L_{sek} und Dendritenstammradius r_{den} (1:2) grob bestätigt werden (siehe Abbildung 33, S. 57 sowie Gleichung 11).¹⁵⁵ Experimentell wird ein Verhältnis von 1:1 gefunden. Es ist zu beachten, dass die Bildqualität am Rande der Auflösungsgrenze ($L_{sek} \approx r_{den} \approx 6\mu\text{m}$) zu Ungenauigkeiten führt.

Wird die dendritische Eisstruktur als Ganzes betrachtet, sticht im Falle der Experimente mit Elektroden das (einigermaßen) planare Wachstum ins Auge. Die frei schwebenden Tropfen hingegen bieten insbesondere im Anfangsstadium (2 ms) eine größere Vielfalt in

der Eisstruktur. Gerade für weniger stark unterkühlte Tropfen oder höher konzentrierte Salzlösungen sind zunächst sechseckige oder sternförmige Strukturen zu beobachten (siehe Abbildungen 30 bis 32). Je stärker der Tropfen unterkühlt ist, desto größer ist zum einen der adiabatische Eisanteil x und zum anderen (vermutlich bis zu einer Unterkühlung von etwa 25 K, s. o.) auch die Wachstumsgeschwindigkeit u . Beides forciert eher ein (planares) Wachstum in das Volumen des Tropfens hinein als eine Ausbreitung an der Oberfläche (Sechseck- oder Sternstruktur), da dort die Wärmeabgabe geringer ist.

7.2 Kleinere Tropfen - diabatische Systeme

Diese beiden letztgenannten Ergebnisse werden teilweise auch in den Resultaten der FEM-Simulationen zum Ausdruck gebracht (Abbildung 55). Denn während große Tropfen ($r > 100 \mu\text{m}$) einen gleichmäßig verteilten Eisanteil aufweisen (Abbildungen 52 und 56), der sich für geringe Unterkühlungen bis etwa 10 K mit der einfachen Bilanzgleichung nach Pruppacher (Gleichung 23, S. 27) und für größere Unterkühlungen genauer mit Gleichung 25, die die Temperaturabhängigkeit von Wärmekapazität und Schmelzenthalpie berücksichtigt, berechnen lässt, ist dies für kleinere Tropfen nicht der Fall. Je kleiner die Tropfen, desto größer ist das Oberfläche-Volumen-Verhältnis, sodass kein adiabatisches Verhalten mehr vorliegt, sondern eine nicht vernachlässigbare Wärmemenge an die Umgebung abgegeben wird. Als Folge ist eine asymmetrische Eisverteilung zu beobachten. Generell steht für kleine stark unterkühlte Tropfen der Wärmefluss von der Gefrierfront zur umgebenden Luft in Konkurrenz zum Wärmefluss ins unterkühlte Innere des Tropfens. So sind beispielsweise auch erhöhte Eisanteile in der Hülle des Tropfens möglich, was im Extremfall zu einer geschlossenen Eishülle mit noch teilweise flüssigem Kern führen kann. Jenes Szenario käme auf Grund des höheren spezifischen Volumens von Eis gegenüber flüssigem Wasser einer Sprengkapsel gleich. Erste Experimente in elektrodynamischen Fallen, die ein solches Verhalten zeigen, präsentiert die Gruppe um Leisner.^{245,246} In eine ähnliche Richtung gehen die Arbeiten von Hallett und Mossop.⁶² So verweisen sie darauf, dass leicht unterkühlte Tropfen ($\Delta T = 3\text{--}8 \text{ K}$) beim Aufprall auf einen Eispartikel schlagartig deren Oberfläche erstarren und so der Tropfen aufgesprengt wird.^{52,59,62,63} So entstehen aus einem größeren flüssigen Tropfen unmittelbar eine Vielzahl fester Partikel (*Hallett-Mossop-Eis-Multiplikation*), welche eine Ladung in der Größenordnung von 10^{-16} C aufweisen. Abhängig davon, ob die umgebende Gasphase trocken oder feucht ist, sind die Tropfen positiv oder negativ geladen.

Obwohl die beiden hier entwickelten FEM-Modelle die Gefriereschwindigkeit u und die Gefrierrichtung (planar) vorgeben und somit dem System die Freiheit entzogen wird, sich nur auf Basis der physikalischen Eigenschaften Wärmekapazität c_p , Wärmeleitfähig-

keit κ , Wärmeübergangskoeffizient α , Schmelzenthalpie ΔH_m und anderen Moleküleigenschaften zu entwickeln, bieten sie erstmals die Möglichkeit, Einblick in den Einfluss des Wärmetransportes auf die Eisverteilung der schnellen ersten Gefrierstufe unterkühlter Wassertropfen zu bekommen. Insbesondere ist es möglich den kritischen Radius r_{krit} zu berechnen, ab dem ein einstufiges Gefrieren möglich ist. Da dieser abhängig von der Unterkühlung bei etwa $1\text{ }\mu\text{m}$ liegt und in der Atmosphäre sowohl kleinere als auch größere unterkühlte Wassertropfen zugegen sind, sind beide Arten des Gefrierens für die Prozesse in der Atmosphäre relevant (einstufig und zweistufig). Jedoch sollte das zweistufige Gefrieren klar dominieren, denn die meisten Tropfen, insbesondere in kontinentalen Wolken, sind größer als $1\text{ }\mu\text{m}$.⁹ In der aktuellen Atmosphärenforschung wird dies hingegen kaum berücksichtigt.^{9,23,38,40,137,164} Da aber die FEM-Simulationen insbesondere für Tropfengrößen zwischen 1 und $100\text{ }\mu\text{m}$ asymmetrische Eisverteilungen prognostizieren (was sehr typische Tropfengrößen sind), sind hier auch asymmetrische Ionenverteilungen zu erwarten. Da die Ionen zum Großteil in der flüssigen Phase verbleiben, können punktuell deutlich höhere Ionen- und Ladungskonzentrationen als im flüssigen Tropfen auftreten.^{9,121} Dies ist sicherlich nicht unbedeutend für die Ladungstrennung in der Atmosphäre und die Entstehung von Gewittern.

7.3 Elektrische Effekte beim Gefrieren von unterkühltem Wasser

Elektrische Effekte, die beim Gefrieren von Wasser auftreten, werden seit über einem halben Jahrhundert kontrovers diskutiert.^{11,14,51,57,61,67,200,212,247,248} Dabei ist die Großzahl der bekannten elektrischen Effekte (Oberflächenpotentiale, Ladungstrennungen durch Reibung und thermoelektrische Effekte) mit etwa 100 mV deutlich schwächer als die hier gemessenen elektrischen Effekte beim Gefrieren unterkühlter Tropfen und scheiden somit als Erklärung aus.

Den entscheidenden Impuls im Rahmen dieser Arbeit elektrische Effekte im Zusammenhang mit dem zweistufigen Gefrieren zu untersuchen, lieferte der Workman-Reynolds-Effekt, der elektrische Potentiale bis über 200 V zur Folge haben kann. Wenn eine nicht unterkühlte wässrige Lösung gefriert, zeigt dieser Effekt sein charakteristisches elektrisches Verhalten, dessen Ursache der unterschiedlich gute Einbau der gelösten Ionen in das kompakte Eis ist. Die größten Effekte werden für Konzentrationen von etwa $1 \cdot 10^{-4}\text{ mol/L}$ verzeichnet. Für sehr kleine oder besonders große Konzentrationen verschwindet der Effekt.^{67,200} Ferner machen Lodge et al. auf ein konzentrationsabhängiges Maximum des Effekts bei einer Gefriereschwindigkeit von etwa $0,03\text{ mm/s}$ aufmerksam.²⁰⁰ Überdies

wird das WRFP durch Zusatz kosmotroper und chaotroper⁽¹¹⁾ Substanzen beeinflusst, wie Rastogi und Tripathi durch Experimente mit Harnstoff- und Zuckerlösungen zeigen konnten.²⁴⁸ Neuere Arbeiten von der Gruppe um Holzmann zeigen, dass NaCl sich abhängig von der Temperatur sowohl chaotrop als auch kosmotrop verhält.²⁴⁹ Carranti und Illingworth sind der Meinung, dass das WRFP trotz seiner enormen elektrischen Potentiale in der Atmosphäre keine Rolle spielt, da die Kontaktzeiten zu anderen Partikeln zu kurz sind, um die Ladungen zu übertragen.⁵¹ In Kapitel 4.3 werden in den Experimenten C und D elektrische Effekte in der zweiten Gefrierstufe registriert, die dem WRFP mit seinem sehr charakteristischen Verlauf qualitativ ähnlich sind. Dennoch ist die Ausgangslage eine andere. Im klassischen Fall des WRFP gefriert langsam und gerichtet eine wässrige Lösung, wogegen in den Experimenten dieser Arbeit ein zweiphasiges Eis-Lösungssystem gefriert, in dessen Lösung sich bereits eine schwammartige Eisstruktur befindet, die in der ersten Gefrierstufe gewachsen ist. Der deutlich kleinere elektrische Effekt (bis 3,5 V) gegenüber dem WRFP (über 200 V) ist wahrscheinlich durch diesen grundlegenden Unterschied in den Anfangsbedingungen zu erklären.^{67,250} Der nächste Unterschied ist die Abhängigkeit des elektrischen Effektes in der zweiten Gefrierstufe von der zuvor gebildeten dendritischen Eisstruktur.²⁹ Realistischerweise wird in der Atmosphäre der Fall aus Experiment C durchaus häufig vorkommen, denn er entspricht dem Aufprall eines unterkühlten Wassertropfens auf eine kalte ($T < T_m$) Oberfläche, welche beispielsweise ein Eiskorn oder ein Flugzeug sein kann. Dagegen ist es unwahrscheinlicher, wie etwa in Experiment D, dass ein Tropfen in der Atmosphäre auf zwei gegenüberliegenden Seiten Kontakt zu kalten Festkörpern hat.

Der elektrische Effekt in der ersten Gefrierstufe mit dem charakteristischen Doppelpeak ist klar vom WRFP zu trennen. Aber auch hier gibt es Parallelen und Unterschiede zu älteren Experimenten. Die größte Analogie herrscht sicherlich zu den Untersuchungen von Pruppacher et al. aus dem Jahre 1968.²¹² Sie unterkühlten wässrige Lösungen ($\Delta T < 11$ K) in einem Polyethylen-Röhrchen mit einem Durchmesser von 3 mm und einer Länge von 300 mm. Beim spontanen Gefrieren ($u = 0,2\text{--}9$ cm/s) vom einen zum anderen Ende des Röhrchens zeichneten sie je zu Beginn und zum Ende einen elektrischen Effekt auf. In den etwa zehn Sekunden dazwischen wird kein elektrisches Potential gemessen. Diese „Pause“ ist im Gegensatz zu dem hier beschriebenen Effekt wahrscheinlich auf die lang gezogene Geometrie zurückzuführen.²⁹ Auch hier wird eine Abhängigkeit von Ionenart und Konzentration festgehalten. Pruppacher et al. erklären den Effekt wie folgt: Eine der Elektroden wird mit einer dünnen Eisschicht bedeckt, wobei Ionen selektiv inkorporiert werden, sodass der erste elektrische Peak resultiert. In der Folge werden in

¹¹kosmotrop: strukturfördernd; chaotrop: chaosfördernd

der dendritischen Phase Ladungstrennungen durch Hydronium- und Hydroxidionen kurz hinter den Dendritenspitzen ausgeglichen. Wenn die ersten Dendriten die zweite Elektrode erreichen wird auch diese mit einer dünnen Eisschicht überzogen. Es resultiert der zweite Peak, welcher ein umgekehrtes Vorzeichen gegenüber dem ersten Peak besitzt.⁹ Im Gegensatz zu obigen Arbeiten werden in den Experimenten dieser Arbeit (außer Experiment C und D) keine großflächigen Elektroden, sondern dünne (0,25 mm) Drähte verwendet und im Gegensatz zu Dawson et al. wird hier eine konstante Gefriereschwindigkeit beobachtet. Dennoch wird ein charakteristischer Doppelpeak aufgezeichnet. Auch hier nimmt der Effekt mit großen Konzentrationen drastisch ab ($> 1 \cdot 10^{-3}$ mol/L), da die Leitfähigkeit dann deutlich größer ist und Ladungen schneller neutralisiert werden können. Bemerkenswerterweise nimmt der elektrische Effekt für sehr geringe Konzentrationen jedoch nicht ab. Dadurch unterscheidet er sich neben allen Gemeinsamkeiten deutlich von den anderen Effekten. Da auch bei reinem Wasser (HPLC Qualität) der elektrische Effekt in der ersten Gefrierstufe reproduzierbar zu verzeichnen ist, lässt dies die Vermutung zu, dass die gelösten Ionen nicht die Ursache des Effekts sind, sondern ihn nur beeinflussen. Neben Ionen kommen eigentlich nur Eis-Defekte, also ionische Defekte in Form von OH^- und H^+ und Orientierungsdefekte (Abbildung 9, S. 14), als Auslöser in Frage.^{68,183,187,251–256} Die Konzentration von Fehlstellen nimmt mit der Eiszunwachstumsgeschwindigkeit zu.⁵⁸ Dies steht im Einklang mit den größeren elektrischen Effekten bei größeren Wachstumsgeschwindigkeiten. Ganz aktuell werden für das homogene Gefrieren stark unterkühlter Wassertropfen auch metastabile Eisformen wie Eis I_{sd} oder I_0 diskutiert (Abbildung 14, S. 26), die im Prinzip als unregelmäßige Mischungen aus kubischem und hexagonalem Eis angesehen werden können.^{75,183,187,257} Als weiterer Hinweis in diese Richtung können die vorgestellten ersten Experimente mit Nitrobenzol und Dodecan gedeutet werden. So zeigt sich beim unterkühlten, polaren Nitrobenzol ein ähnlicher elektrischer Gefrierereffekt wie beim Wasser. Dagegen bleibt dieser Effekt beim unpolaren Dodecan aus. Daher sind metastabile Zwischenstufen sowie Fehlstellen im Eisgitter als Ursache der elektrischen Effekte nicht auszuschließen, obwohl Keith und Saunders dem eher skeptisch gegenüberstehen.⁵⁸ Ähnlich, aber in einem wesentlich größeren zylindrischen Gefäß (75 mL) und mit geringeren Unterkühlungen ausgeführt, sind die Experimente von Dawson und Hutchinson. Außerdem ist eine der Elektroden nicht direkt an der kalten Oberfläche, an der die Nukleation startet, positioniert sondern 13 mm darüber. Dabei zeigen die Forscher in der ersten Gefrierstufe einen elektrischen Peak (≈ 2 V) und teilweise wird auch in der zweiten Gefrierstufe ein elektrischer Effekt beobachtet, der sich in der Form vom WRF-P unterscheidet. Des Weiteren überprüften sie den Einfluss der Elektroden und konnten keine Unterschiede bei der Verwendung von

Aluminium-, Eisen- und Goldelektroden feststellen. Sie erklären den elektrischen Effekt ähnlich wie Pruppacher, aber sie gehen im ersten Schritt (der schnellen Eisbedeckung der kalten Oberfläche, der die Kristallisation startet) von Orientierungsdefekten im Eis aus. Ferner machen sie die Änderung der Gefriereschwindigkeit für die Änderung des elektrischen Potentials verantwortlich.¹⁴

Insgesamt bleibt die Ursache der beiden in dieser Arbeit beobachteten elektrischen Effekte an gefrierenden unterkühlten Wassertropfen nicht ausreichend geklärt und bedarf weiterer Forschung. So bietet sich zur Aufklärung der endgültigen Eisstruktur die Röntgentomographie an, um so Eisdefekte und Ionenverteilungen in den verschiedenen Eisstufen zu erforschen. Darüber hinaus sind in Zukunft sicher umfangreichere MD-Simulationen möglich, die dendritisches Wachstum in der ersten Gefrierstufe aufklären könnten.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Optische Analysen mit Hochgeschwindigkeitskameras und elektrochemische Untersuchungen beim dendritischen Gefrieren metastabiler, unterkühlter Wassertropfen, die insbesondere im Hinblick auf die Atmosphärenforschung von Bedeutung sind, bilden das Grundgerüst dieser Arbeit. Abgerundet wird dies durch FEM-Simulationen, wofür ein umfassendes Modell erstellt wurde, das bei diesen Gefrierprozessen erstmals die Wärme-Produktions und Transport-Verhältnisse beschreibt und insbesondere den Übergang vom zweistufigen zum einstufigen Gefrieren in Abhängigkeit von Unterkühlung, Gefriereschwindigkeit und Tropfengröße berechnet und veranschaulicht. Ein unterkühlter Wassertropfen mit einem Durchmesser von $d = 1\text{--}3\text{ mm}$ gefriert in zwei Stufen, weil die Möglichkeit zur Wärme-Speicherung und -Abgabe, bedingt durch das schnelle Eiswachstum aus der unterkühlten Schmelze, begrenzt ist. In der ersten Gefrierstufe (etwa 30 ms andauernd, dendritisch) wird wahrscheinlich für gefrierende unterkühlte Tropfen ein starker elektrischer Effekt von bis zu 3 V mit charakteristischem Spannungsverlauf erstmalig beobachtet (Doppelppeak), wobei der Tropfen zwischen zwei sehr dünnen Drahtringen platziert wird. Während der elektrische Effekt durch große Ionenkonzentrationen je nach Ionenart verschieden stark abgeschwächt wird, wird er durch starke Unterkühlungen verstärkt. Das möglicherweise wichtigste Ergebnis ist in diesen Zusammenhang, dass die Spannung auch bei verschwindenden Fremdionenkonzentrationen in voller Ausprägung bestehen bleibt, was in deutlichem Gegensatz zum Workman-Reynolds-Effekt steht. Trotz einiger Analogien zu anderen Experimenten ist die Ursache des Effekts noch nicht abschließend geklärt. Ebenso wird in der zweiten Gefrierstufe ein elektrischer Effekt registriert (etwa 30 s andauernd, bis 2 V), wenn dem System die Gefrierrichtung durch Kontakt mit einem kaltem Körper aufgezwungen wird. Dabei weist dieser den charakteristischen Verlauf des WRFP auf, ist aber weniger stark ausgeprägt.

Außerdem werden per Hochgeschwindigkeitskamera im Anfangsstadium des dendritischen Gefrierens von akustisch levitierten, unterkühlten Wassertropfen verschiedene hochaufgelöste Strukturen festgehalten (z. B. sechseckig, sternförmig). In Einzelfällen wird daneben auch die Feinstruktur der dendritischen Eisphase nahe der Auflösungsgrenze detektiert und ausgewertet (Dicke des Dendritenstamms, Seitenarmabstände). Das Hauptresultat aus dem Bereich der optischen Analyse ist jedoch die Bestimmung der Gefriereschwindigkeit in der ersten Gefrierstufe, die abhängig von der Unterkühlung ΔT (bis 24 K) 3–18 cm/s beträgt und bis zu einer Unterkühlung von 15 K zunächst stark ansteigt, dann aber für noch höhere Unterkühlungen wieder leicht abnimmt. Auf der einen Seite steht dies im Einklang mit älteren Experimenten mit weniger stark un-

terkühlten Wassertropfen und auf der anderen Seite deutet sich bei stärkeren Unterkühlungen eine Analogie zu den Ergebnissen von entsprechenden MD-Simulationen anderer Arbeitsgruppen an.

Darüber hinaus wird auf Basis der Wilson-Frenkel-Theorie (Limitierung durch temperaturabhängige Diffusion) - aber insbesondere auch unter Berücksichtigung des dendritischen Eiswachstums - ein neues Modell zur Beschreibung der Wachstumsgeschwindigkeit aus der unterkühlten Flüssigkeit vorgestellt. Dieses eignet sich zum einen gut, um die experimentellen Befunde zu bestätigen und ratifiziert zum anderen die im Rahmen dieser Arbeit neu bestimmte theoretische Hyperkühlungsgrenze bei 209 K, ab der ein einstufiges Gefrieren unabhängig von der Tropfengröße stattfinden kann.

Für höhere Temperaturen ist einstufiges Gefrieren nur denkbar, wenn ausreichend Wärme an die Umgebung abgegeben werden kann. So ist für kleinere Tropfen das Oberflächen-Volumen-Verhältnis dafür günstiger und ab einem Radius $r_{krit} \approx 1 \mu\text{m}$ ist entsprechend der in dieser Arbeit erzielten Resultate aus den FEM-Simulationen ein einstufiges Gefrieren möglich. Hierbei sind die Gefriereschwindigkeit u und die Unterkühlung ΔT die zentralen Parameter, wogegen die Änderung des Wärmeübergangskoeffizienten α durch Konvektion kaum eine Rolle spielt. Zusätzlich werden Erkenntnisse über die Eisverteilung nach der ersten Gefrierstufe im Übergangsbereich zum einstufigen Gefrieren gewonnen. Es stellte sich heraus, dass die Verteilung asymmetrisch ist. Diese Asymmetrien haben nicht nur lokale Erhöhungen von Ionenkonzentrationen zur Folge, im Extremfall deutet sich sogar das Zerplatzen des Tropfens an, wenn ein teilweise noch flüssiger Kern von Eis umschlossen wird. Eine experimentelle Bestätigung dieser Ergebnisse geht zwar über den Rahmen dieser Arbeit hinaus, bleibt aber eine spannende Aufgabenstellung für die nahe Zukunft. Denkbar sind hier eine Vielzahl von Experimenten zur Analyse der endgültigen Struktur kleiner gefrorener Tropfen oder aber auch die direkten Beobachtung des Übergangs vom zweistufigen zum einstufigen Gefrieren mit Infrarotkameras (Kapitel 9.2).

Insgesamt wurden in dieser Arbeit durch die Kombination von neu erstellten Experimenten, theoretischen Überlegungen und FEM-Simulationen grundlegende neue Erkenntnisse über das Gefrieren unterkühlter Wassertropfen gewonnen, die insbesondere für das Verständnis unterschiedlicher Prozesse in der Atmosphäre relevant sind und daneben für extraterrestrische und nicht-aquatische Systeme Bedeutung haben.

T90soll_const if(x90x<1,(0[degC]-dT90)+an1(dT90[1/K])*t/t1*dHT/cp90x,0[degC])

Es folgt eine Übersicht der genutzten Fits auf Basis von Literaturwerten und Näherungen (s. o.), die im FEM-Modell verwendet werden.

- Wärmekapazität von Eis (vgl. 6, S. 10):¹⁰⁸

$$c_{p,s}(T) = 119,341 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1} + 7,261 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-2} \cdot T \quad (57)$$

- Wärmekapazität von flüssigem Wasser:^{106,107,109}

$$c_{p,l}(T) = 55,55 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot (0,67 + 0,36 \cdot \tanh(T \cdot 0,04 \text{ K}^{-1} - 8)) \cdot \left(75 + 62 \cdot e^{\frac{-(T-222\text{K})^2}{233,28\text{K}^2}} \right) \quad (58)$$

- Schmelzenthalpie: (vgl. Gleichung 25 und Abbildung 7, S. 12)

$$\Delta H_m(T) = 55,55 \text{ J kg}^{-1} \cdot \left(6006 - \left(467096,98 \cdot e^{\frac{-\Delta T}{47,05384 \text{ K}}} - 1374,63 \right) \right) \quad (59)$$

- Eisanteil x mit temperaturabhängigen Variablen vgl. auch Gleichung 25 auf S. 27 (bis $\Delta T = 50 \text{ K}$):

$$x = \frac{0,015 \text{ K}^{-3} \cdot \Delta T^3 - 0,594 \text{ K}^{-2} \cdot \Delta T^2 + 82,358 \text{ K}^{-1} \cdot \Delta T}{6006} \quad (60)$$

- Änderung der Schmelztemperatur durch den Gibbs-Thomson-Effekt:¹³²

$$\Delta T_{GT}(r) = 273,15 \text{ K} \cdot \frac{0,03 \text{ m}}{334000 \cdot 917 \cdot r} \quad (61)$$

- Wärmeleitfähigkeit von flüssigem Wasser:²³⁹

$$\kappa_l = -12,10536 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot e^{\frac{-T}{59,64265 \text{ K}}} + 0,68607 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (62)$$

- Wärmeleitfähigkeit von Eis:^{10,258}

$$\kappa_s = \frac{488,19 \text{ W m}^{-1}}{T} + 0,4685 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (63)$$

- Wärmeleitfähigkeit von Luft:²³⁹

$$\begin{aligned}\kappa_{Luft} = & -3,11429 \cdot 10^{-4} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1} + 1,04232 \cdot 10^{-4} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-2} \cdot \Delta T \\ & - 5,08929 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-3} \cdot \Delta T^2\end{aligned}\quad (64)$$

9.2 Mögliche Experimente zur genaueren Aufklärung des Gefriervorgangs

1. Per FEM-Simulation konnte der kritische Radius r_{krit} , der den Übergang vom zweistufigen zum einstufigen Gefrieren kennzeichnet, bestimmt werden. Eine experimentelle Bestätigung dieser Ergebnisse steht noch aus. Allerdings ist diese Größe ($\approx 1\mu\text{m}$) nahe der Auflösungsgrenze von Hochgeschwindigkeitskameras. Es wird daher vorgeschlagen dies mit einer IR-Kamera und einem Tröpfchenstrahl zu realisieren (Abbildung 60). Wird die Temperatur per IR-Kamera an verschiedenen Positionen (entspricht der Abkühlzeit) aufgezeichnet, so kann die Temperaturevolution bestimmt werden. Hierbei ist es nicht nötig, eine hohe Aufnahmegeschwindigkeit zu realisieren, stattdessen kann über einen längeren Zeitraum integriert werden, da alle Tröpfchen gleich groß sind und sich somit in puncto Gefriereschwindigkeit gleich verhalten sollten. Ist nach der ersten Gefrierstufe (rot) kein Temperaturplateau (grün) zu registrieren, sondern sofort ein erneutes Abkühlen, liegt einstufiges Gefrieren vor.

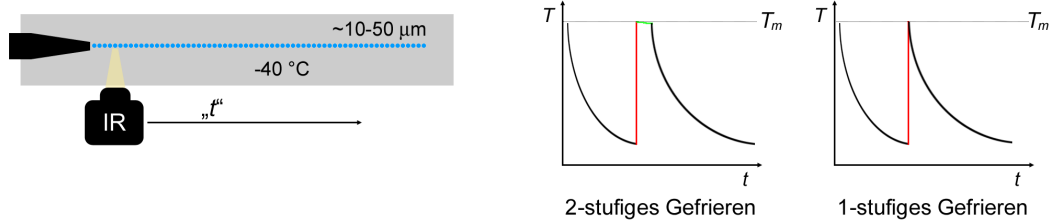


Abbildung 60: Mögliche experimentelle Bestimmung der Gefriereschwindigkeit und des kritischen Radius r_{krit} per IR-Kamera. Die Tropfen (blau) kühlen mit zunehmender Entfernung zur Einspritzdüse (schwarz) immer mehr ab, bis sie schließlich gefrieren und sich erwärmen. Danach kühlt das Eispartikel wieder ab. Indem die Temperatur an verschiedenen Positionen (entspricht der Abkühlzeit t) per IR-Kamera aufgezeichnet wird, kann die Temperaturevolution innerhalb der Tröpfchen bestimmt werden. Die rapide Erwärmung (rot) auf die Schmelztemperatur T_m kennzeichnet die erste Gefrierstufe. Bleibt die Temperatur danach für einige Zeit etwa konstant, schließt sich die zweite Gefrierstufe (grün) an. Für einstufiges Gefrieren entfällt dieses Plateau und der Eispartikel kühlt sich sofort nach der Erwärmung wieder ab.

2. Da aufgrund der Geschwindigkeit des dendritischen Wachstums (ca. 0,1 m/s), der räumlichen Ausdehnung des Tropfens, sowie gleichzeitigem zufälligen Nukleationspunkt und der feinen Struktur (μm) die Analyse der dendritischen Struktur nicht zufriedenstellend gelungen ist, wird für die Zukunft vorgeschlagen, den Gefriervorgang nach der ersten Gefrierstufe anzuhalten und dann zu analysieren (Abbildung 61).

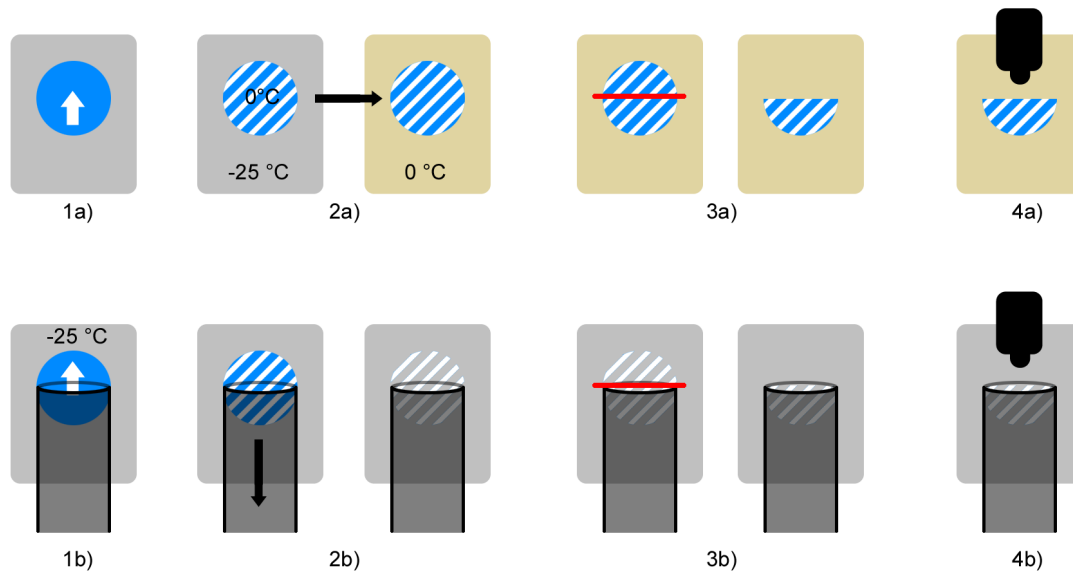


Abbildung 61: Mögliche experimentelle Herangehensweisen zur besseren Aufklärung der dendritischen Struktur durch Stoppen des Gefriervorgangs nach der ersten Gefrierstufe. **Oben:** Nach dem dendritischen Gefrieren eines unterkühlten Wassertropfens (1a), wird die nun auf 0°C erwärmte Probe in eine Kammer mit einer Temperatur von 0°C überführt (2a, golden). Dann wird unter diesen Gleichgewichtsbedingungen der Tropfen halbiert (3a) und schließlich die dendritische Struktur optisch analysiert (4a). **Unten:** Der Tropfen wird auf einem Röhrchen platziert (1b) und nach dem dendritischen Gefrieren wird die verbleibende Flüssigkeit (blau) abgesaugt (2b). Danach wird die dendritische Struktur halbiert (3b) und optisch analysiert (4b).

9.3 Gefriereschwindigkeit anderer unterkühlter Substanzen

Die in Kapitel 2.4.4 neu vorgestellte Theorie zur Bestimmung der Gefriereschwindigkeit in Abhängigkeit von der Unterkühlung lässt sich auch auf andere Substanzen anwenden. Da experimentelle Werte für Silizium und weißen Phosphor (Abbildung 63) auch für sehr starke Unterkühlungen (sogar hyperkühlt) vorhanden sind, wird die Anwendbarkeit der Theorie exemplarisch an diesen beiden Flüssigkeiten demonstriert.^{43,112,170,259,260} Die

physikalischen Eigenschaften der beiden Stoffe sind für den unterkühlten Bereich zum Großteil vorhanden.^{261–266}

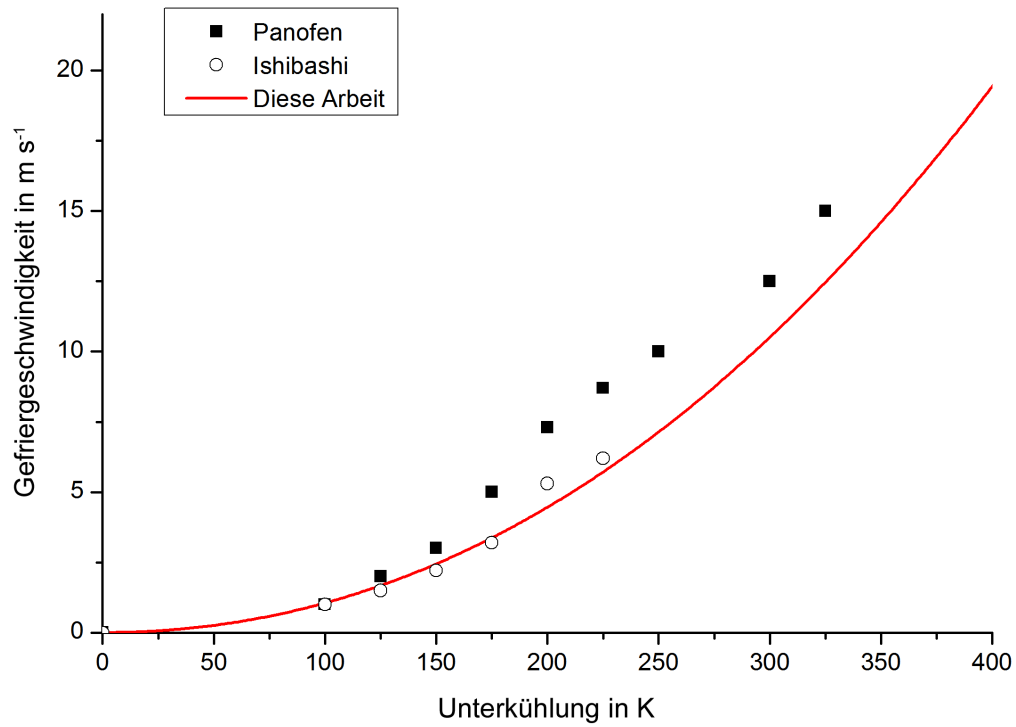


Abbildung 62: Gefriergeschwindigkeit von unterkühltem Silizium in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Theorie (rot) beschreibt gut die experimentellen Werte von Ishibashi (weiß) und grob die experimentellen Werte von Panofen (schwarz) für sehr starke Unterkühlungen.

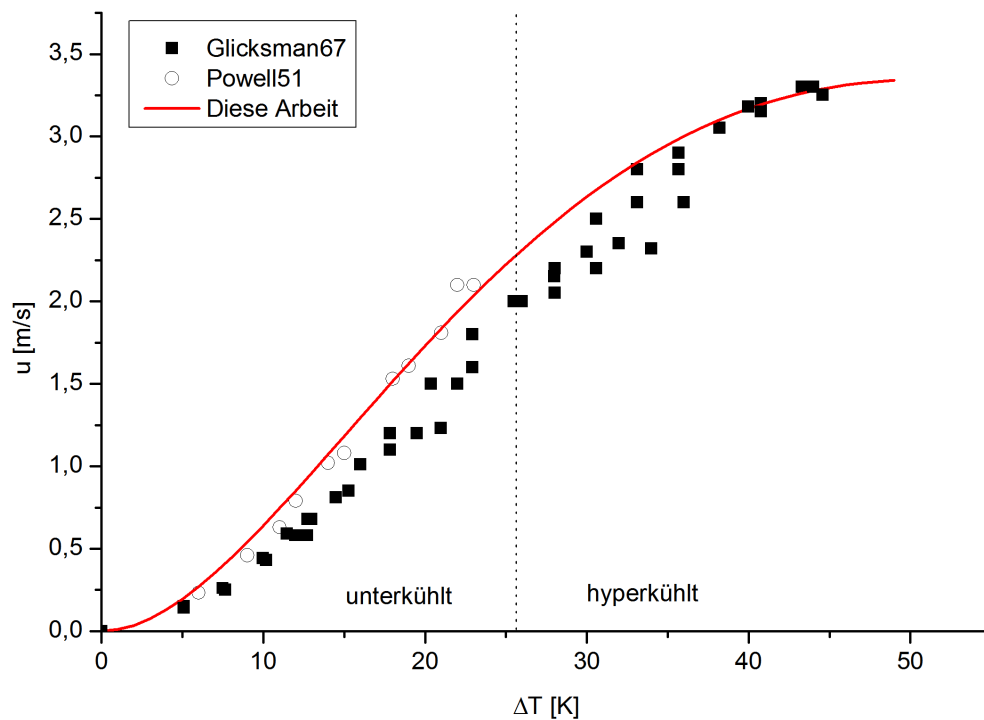


Abbildung 63: Gefriereschwindigkeit von unterkühltem weißem Phosphor in Abhängigkeit von der Temperatur. Die theoretische Berechnung (rot) stimmt gut mit den experimentellen Ergebnissen von Powell (weiß) und Glicksman (schwarz) überein.

9.4 Weitere Experimente

Mit dem Hochgeschwindigkeitskamerasystem werden außerdem flüssige Alkalimetalltropfen (10 % Natrium und 90 % Kalium⁽¹²⁾) beim Aufprall aus einem Meter Höhe auf eine Wasseroberfläche aufgezeichnet.²⁶⁷ So wird aus Abbildung 64 (ins. mittlere Spalte bei 0,3–0,4 ms) deutlich, dass es in diesem Fall zu einer Coulomb-Explosion kommt, d. h. der Metalltropfen gibt beim Kontakt mit Wasser sofort Elektronen an das Wasser ab, sodass die Oberflächenspannung des Tropfens nicht mehr ausreicht, um ihn trotz der nun sehr zahlreichen abstoßenden Kräfte der Metallionen zusammen zu halten. Als Folge schießen metallische Finger ins Wasser hinein. Die Reaktionsfläche wird also spontan extrem vergrößert und die Reaktion zwischen Metall und Wasser verläuft explosionsartig schnell.

Im Gegensatz dazu verläuft die Reaktion zwischen flüssigem Metall (NaK) und Wasser deutlich langsamer, wenn der Tropfen nicht aus großer Höhe auf die Wasseroberfläche

¹²Diese Mischung ist bei Raumtemperatur flüssig

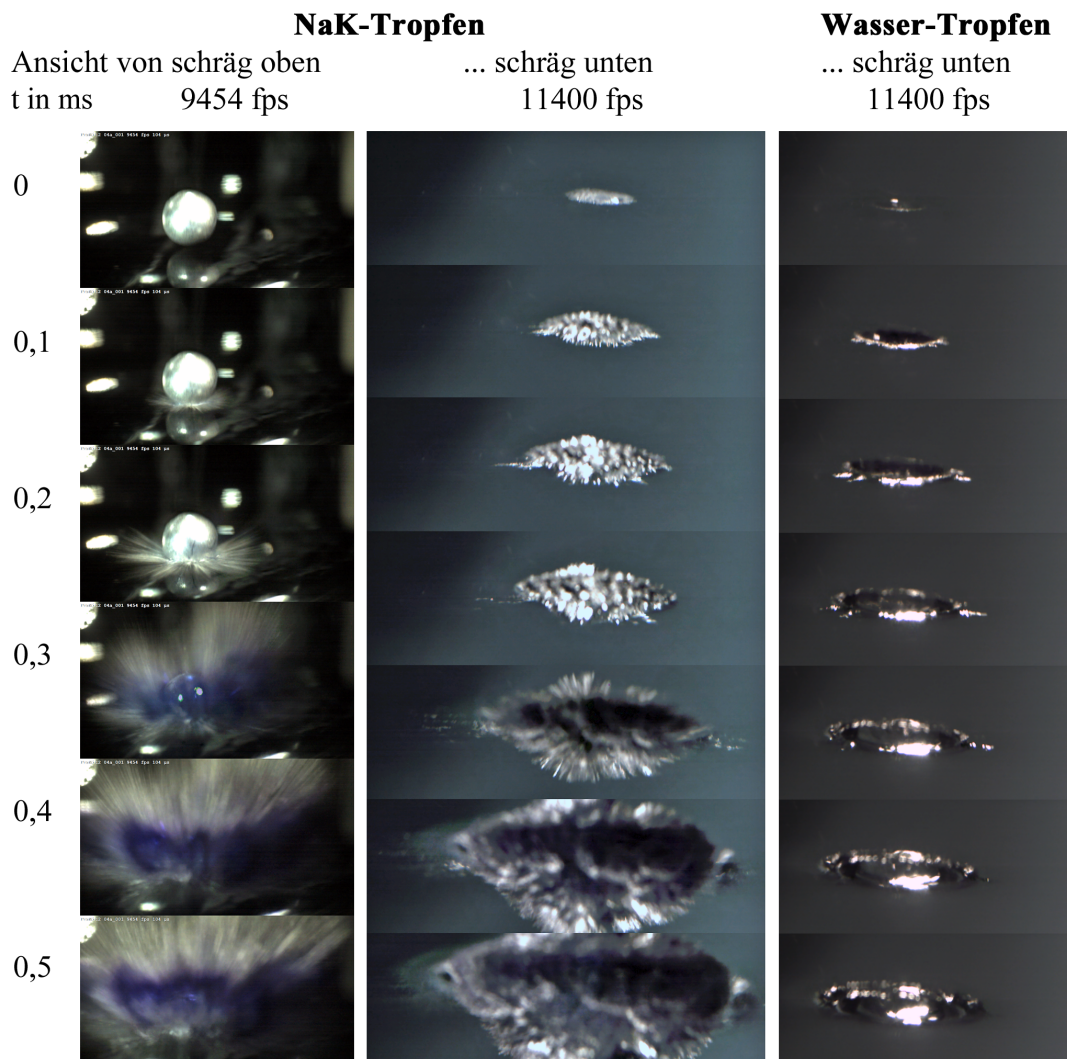


Abbildung 64: Die erste halbe Millisekunde nach dem Aufprall eines NaK-Tropfen auf Wasseroberfläche. Linke Spalte: Ansicht von schräg oben mit 9454 Bildern pro Sekunde (fps), zunächst sind Wasserspritzer zu sehen (bis 0,2 ms), die blaue Farbe wird vermutlich durch gelöste Elektronen hervorgerufen. Mittlere Spalte: Aufnahme von schräg unten mit 11400 fps, kurz nach dem Aufprall (0,3 ms) sind deutlich Spitzen zu erkennen, die keine Wasserspritzer sind, sondern eine Vergrößerung der Metalloberfläche, also den Beginn einer Coulombexplosion darstellen. Kontrollversuch (rechte Spalte): Der Aufprall eines Wassertropfens auf eine Wasseroberfläche ist hingegen wenig spektakulär.²⁶⁷ Mit Erlaubnis von *Nat. Chem.*, **2015**, 7, 250–254 nachgedruckt. Copyright 2015 Nature Publishing Group.

trifft, sondern vorsichtig auf der Wasseroberfläche platziert wird. In der Anfangsphase der Reaktion werden in Wasser gelöste Elektronen mit bloßem Auge sichtbar (blau) und auch spektrometrisch nachgewiesen.²⁶⁸ Aber auch hier hört man am Ende eine Explosion. Nach Ende der Reaktion ist ein transparenter Tropfen auf der Oberfläche des Wasser zu beobachten (Abbildung 65). Aus Metall und Wasser wird das entsprechende Hydroxid gebildet. Da der durchsichtige Tropfen in einer feuchten Umgebung stabil ist, handelt es sich um das Endprodukt der Reaktion. Nun ist es etwas überraschend, dass der Hydroxidtropfen sich nicht mit dem Wasser vermischt und trotz höherer Dichte auf der Wasseroberfläche schwimmt. Dies ist durch den sogenannten Leidenfrosteffekt⁽¹³⁾ zu erklären, der auch flüssigen Stickstoff beim Kontakt mit einem warmen (Raumtemperatur) Körper auf diesem schweben lässt. In beiden Fällen bildet sich eine schützende Gasschicht zwischen Tropfen und Oberfläche, so dass kein direkter Kontakt zwischen beiden besteht. Sobald das schützende Gaspolster durch Abkühlen schwindet, kommt es zum Kontakt zwischen flüssigen Hydroxid und Wasser, sodass sich der Tropfen explosionsartig auflöst.

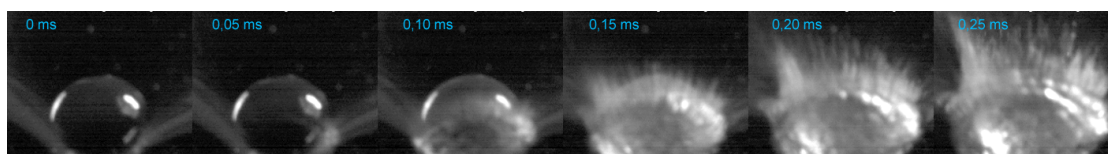


Abbildung 65: Die finale Phase der NaK-Wasser-Reaktion ohne Aufprall, aufgezeichnet mit einer Geschwindigkeit von 20000 fps: Das gebildete Hydroxid (KOH, NaOH) wird durch ein Gaspolster (Wasserstoff, Wasserdampf) trotz seiner großen Dichte und guten Mischbarkeit mit Wasser über der Oberfläche gehalten (Leidenfrosteffekt). Durch Abkühlen und Beendigung der Metall-Wasser-Reaktion schwindet die trennenden Gasschicht und es kommt zum ersten Kontakt zwischen Hydroxidtropfen und Wasser (0,05 ms). In der folgenden Viertel-Millisekunde mischt sich der Hydroxidtropfen mit Wasser.

¹³Nach seinem Entdecker (1756) Johann Gottlob Leidenfrost

9.5 Symbole und Abkürzungen

Tabelle 9: Liste der verwendeten Symbole und Abkürzungen

Symbol	Einheit	Beschreibung
a	$\text{m}^2 \text{ s}$	Temperaturleitfähigkeit
a_0		prismatische Achse
A	m^2	Oberfläche
AV	m	Auflösungsvermögen
b	mol kg^{-1}	Molalität
B_B	m	Bildbreite
B_S	m	Sensorbreite
C	$\text{m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-2}$	Materialkonstante Wilson-Frenkel
c	mol L^{-1}	Konzentration
c_0		basale Achse
c_{Schall}	m s^{-1}	Schallgeschwindigkeit
c_p	$\text{J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$	Wärmekapazität
d	m	Durchmesser
D	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$	Diffusionskoeffizient
DFT		Dichtefunktionaltheorie
DOF	m	Schärfentiefe
E_1		Exponentialintegral
E_n	K kg mol^{-1}	Kryoskopische Konstante
F	K	Fixparameter Vogel-Tamman-Fulcher
F_z	N	axiale Kraft
f		Geometriefaktor
f_{ellip}		Faktor Ellipse
FEM		Finite Elemente Modell
fps	s^{-1}	Bilder pro Sekunde
G	m s^{-1}	Materialparameter
ΔG	J	Änderung der freien Enthalpie
ΔG_m	J kg^{-1}	Änderung der spezifischen freien Enthalpie
Δg_m	J mol^{-1}	Änderung der molaren freien Enthalpie
ΔG_v	J m^{-3}	Änderung der freien Enthalpiedichte
ΔH_m	J kg^{-1}	spezifische Schmelzenthalpie
ΔH_{trans}	J kg^{-1}	abgegebene Wärmeenergie
Wird auf nächster Seite fortgesetzt		

Fortsetzung der Tabelle		
Symbol	Einheit	Beschreibung
Δh_m	J mol^{-1}	molare Schmelzenthalpie
I_c		kubisches Eis
I_h		hexagonales Eis
I_{sd}		stacking disorderd Eis
I_0		metastabile Eismodifikation
Iv		Ivantsov-Funktion
K		Gleichgewichtskonstante
K^*	m^{-1}	Krümmung
k_B	J K^{-1}	Boltzmann-Konstante
Kn		Knudsen-Zahl
l	m	Länge
L_{prim}	m	Primärabstand der Dendriten
L_{sek}	m	Sekundärabstand der Dendriten
l_{res}	m	Resonatorlänge
lp		Linienpaare
m	kg	Masse
M	kg mol^{-1}	Molmasse
n		Brechzahl
$n_{Cluster}$		Anzahl der Moleküle in Cluster
N.A.		numerische Apertur
Nu		Nusseltzahl
p	Pa	Druck
Pe		Péclet-Zahl
Pr		Prandtl-Zahl
P_V	W m^3	Leistungsdichte
Q	J	Thermische Energie
\dot{q}	J s^{-1}	Fluss thermischer Energie
R	$\text{J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$	allgemeine Gaskonstante
r	m	Radius
r_a	m	längere Halbachse eines Ellipsoids
r_b	m	kürzere Halbachse eines Ellipsoids
r_{den}	m	Dendritenstamradius
r_{krit}	m	kritischer Radius für einstufiges Gefrieren
Wird auf nächster Seite fortgesetzt		

Fortsetzung der Tabelle		
Symbol	Einheit	Beschreibung
R_0	m	hydrodynamischer Radius
Re		Reynolds-Zahl
ΔS_m	J kg ⁻¹ K ⁻¹	spezifische Schmelzentropie
Δs_m	J mol ⁻¹ K ⁻¹	molare Schmelzentropie
T	K	Temperatur
t	s	Zeit
T_{hyp}	K	Hyperkühlungstemperatur
ΔT	K	Unterkühlung
T_m	K	Schmelztemperatur
T'	K	Fitparameter Vogel-Tamman-Fulcher
t_{EV}	s	Belichtungszeit
U	V	elektrische Spannung
u	m s ⁻¹	Gefriergeschwindigkeit
u_{max}	s ⁻¹	maximale Aufnahmegeschwindigkeit
u_0	m s ⁻¹	diffusionslimitierte Geschwindigkeit
V	m ³	Volumen
w		Comsol Löservariable
W.D.	m	Arbeitsabstand
WRFPP		Workman-Reynolds Freezing Potential
x		Eisanteil
x_{cp}		adiabatischer Eisanteil
Z		Vergrößerung

Tabelle 10: Liste der verwendeten griechischen Symbole

Symbol	Einheit	Beschreibung
α	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$	Wärmeübergangskoeffizient
β	$^{\circ}$	halber objektseitiger Öffnungswinkel
Γ	m	Kapillarlänge
η	Pa s	dynamische Viskosität
λ_M	m	mittlere freie Weglänge
λ	m	Wellenlänge
κ	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	Wärmeleitfähigkeit
ν	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	kinematische Viskosität
ρ	kg m^{-3}	Dichte
σ	J m^{-2}	Grenzflächenenergie
ϕ	m^2	Stoßquerschnitt
Ω_m	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	mittleres Molvolumen

Tabelle 11: Liste der verwendeten Indizes

Symbol	Beschreibung
<i>adia</i>	adiabatisch
<i>eq</i>	equivalent
<i>K</i>	Kühlkammer
<i>l</i>	flüssig
<i>m</i>	Schmelz
<i>out</i>	ausgehend
<i>prim</i>	primär
<i>res</i>	Resonator
<i>s</i>	fest
<i>sek</i>	sekundär
<i>T</i>	Tropfen
<i>T_m</i>	bei Schmelztemperatur
<i>0</i>	Anfang
<i>~</i>	mittlere

Literaturverzeichnis

1. Pettersson, L. & Nilsson, A. The Structure of Water; from Ambient to Deeply Supercooled. *J. Non-Crystalline Solids* **407**, 399–417 (2015).
2. Goff, H. Colloidal Aspects of Ice Cream-A Review. *Int. Dairy J.* **7**, 363–373 (1997).
3. Morris, G., Acton, E., Murray, B. & Fonseca, F. Freezing Injury: The Special Case of the Sperm Cell. *Cryobiology* **64**, 71–80 (2012).
4. Zachariassen, K. & Kristiansen, E. Ice Nucleation and Antinucleation in Nature. *Cryobiology* **41**, 257–279 (2000).
5. Roberts, C. & Debendetti, P. Engineering Pharmaceutical Stability with Amorphous Solids. *AIChE J.* **48**, 1140–1144 (2002).
6. Riechers, B., Wittbracht, F., Hütten, A. & Koop, T. The Homogeneous Ice Nucleation Rate of Waterdroplets Produced in a Microfluidic Device and the Role of Temperature Uncertainty. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 5873 (2013).
7. Geidobler, R., Mannschedel, S. & Winter, G. A New Approach to Achieve Controlled Ice Nucleation of Supercooled Solutions During the Freezing Step in Freeze-Drying. *J. Pharm. Sci.* **101**, 4409–4413 (2012).
8. Mehnert, W. & Mäder, K. Solid Lipid Nanoparticles Production, Characterization and Applications. *Advanced Drug Delivery Reviews* **47**, 165–196 (2001).
9. Pruppacher, H. & Klett, J. *Microphysics of Clouds and Precipitation* (Kluwer Academic Publishers, 1996).
10. Hobbs, P. *Ice Physics* (Oxford University Press, 2010).
11. Workman, E. & Reynolds, S. Electrical Phenomena Occurring during the Freezing of Dilute Aqueous Solutions and their Possible Relationship to Thunderstorm Electricity. *Phys. Rev.* **78**, 254 (1950).
12. Macklin, W. & Payne, G. A Theoretical Study of the Ice Accretion Process. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* **93**, 195–213 (1967).
13. Macklin, W. & Payne, G. Some Aspects of the Accretion Process. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* **94**, 167–175 (1968).
14. Dawson, R. & Hutchinson, W. Electricification Accompanying the Freezing of Water. *Quart. J. R. Meteorol. Soc.* **97**, 118–123 (1971).
15. Bartell, L. & Huang, J. Supercooling of Water Below the Anomalous Range Near 226 K. *J. Phys. Chem.* **98**, 7455–7457 (1994).

16. Laforte, J., Allaire, M. & Laflamme, J. State-of-the-art on Power Line De-Icing. *Atmos. Res.* **46**, 143–158 (1998).
17. Rosenfeld, D. & Woodly, W. Deep Convective Clouds with Sustained Supercooled Liquid Water Down to -37.58C. *Nature* **405**, 440–442 (2000).
18. Tabazadeh, A., Djikaev, Y. & Reiss, H. Surface Crystallization of Supercooled Water in Clouds. *Prod. Nat. Acad. Sci.* **99**, 15873–15878 (2002).
19. Hindmarsh, J. P., Buckley, C., Russell, A. B., Chen, X. D., Gladden, L. F., Wilson, W. I. & Johns, M. L. Imaging Droplet Freezing using MRI. *Chemical Engineering Science* **59**, 2113–2122 (2004).
20. Bauerecker, S. Self-Diffusion in Core-Shell Composite $^{12}\text{CO}_2/^{13}\text{CO}_2$ Nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 33404 (2005).
21. Bauerecker, S., Ulbig, P., Buch, V., Vrbka, L. & Jungwirth, P. Monitoring Ice Nucleation in Pure and Salty Water via High-Speed Imaging and Computer Simulations. *J. Phys. Chem. C* **112**, 7631–7636 (2008).
22. Wilson, P. & Haymet, A. Effect of Ice Growth Rate on the Measured Workman-Reynolds-Freezing Potential between Ice and Dilute NaCl Solutions. *J. Phys. Chem. B* **114**, 12585–12588 (2010).
23. Carmichael, H., Steward, R., Henson, W. & Theriault, J. Environmental Conditions Favoring Ice Pellet Aggregation. *Atmos. Res.* **101**, 844–851 (2011).
24. Yang, G., Guo, K. & Li, N. Freezing Mechanism of Supercooled Water Droplet Impinging on Metal Surfaces. *Journal of Refrigeration* **1**, 1–11 (2011).
25. Murray, B., O’Sullivan, D., Atkinson, J. & Webb, M. Ice Nucleation by Particles Immersed in Supercooled Cloud Droplets. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 6519–6554 (2012).
26. Medcraft, C., McNoughthon, D., Thompson, C., Appadoo, D. & Bauerecker S. Robertson, E. Water Ice Nanoparticles: Size and Temperature Effects on the Mid-Infrared Spectrum. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **118**, 7972–7980 (2013).
27. Liu, L., Bi, Q. & Wang, G. Rapid Solidification Process of a Water Droplet Due to Depressurization. *Microgravity Sci. Technol.* **25**, 327–334 (2014).
28. Shultz, M., Bission, P. & Brumberg, A. Best Face Forward: Crystal-Face Competition at the Ice-Water Interface. *J. Phys. Chem. B* **118**, 7972–7980 (2014).
29. Bauerecker, S. & Buttersack, T. Electric Effect during the Fast Dendritic Freezing of Supercooled Water Droplets. *J. Phys. Chem. B* **118**, 13629–13635 (2014).

30. Buttersack, T. & Bauerecker, S. Critical Radius of Supercooled Water Droplets: On the Transition toward Dendritic Freezing. *J. Phys. Chem. B* **120**, 504–512 (2016).
31. Macklin, W. Accretion in Mixed Clouds. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* **87**, 413–424 (1961).
32. Macklin, W. & Ryan, B. On the Formation of Spongy Ice. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* **88**, 548–549 (1962).
33. Macklin, W. & Ryan, B. The Structure of Ice Grown in Bulk Supercooled Water. *J. Atmos. Sci.* **22**, 452–459 (1965).
34. Hindmarsh, J., Russell, A. & Chen, X. Experimental and Numerical Analysis of the Temperature Transition of a Suspended Freezing Water Droplet. *Int. J. Heat Mass Transfer* **46**, 1199–1213 (2003).
35. Braga, S. & Milon, J. Visualization of Dendritic Ice Growth in Supercooled Water Inside Cylindrical Capsules. *Int. J. Heat Mass Transfer* **55**, 3694–3703 (2012).
36. Jung, S., Tiwari Doan, N. & Poulikakos, D. Mechanism of Supercooled Droplet Freezing on Surfaces. *Nature Com.* **3**, 615–623 (2012).
37. Lamb, D. & Verlinde, J. *Physics and Chemistry of Clouds* (Cambridge, 2011).
38. Schmelzer, J. & Hellmuth, O. *Nucleation Theory and Applications* (Research: Dubna, 2013).
39. Roedel, W. & Wagner, T. *Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre* (Springer, 2011).
40. Weiss, V., Rullich, M., Köhler, C. & Frauenheim, T. Kinetic Aspects of the Thermally Stated Growth of Ice from Supercooled Water in Simulations. *J. Chem. Phys.* **135** (2011).
41. Vrbka, L. & Jungwirth, P. Molecular Dynamics Simulations of Freezing of Water and Salt Solutions. *J. Mol. Liq.* **134**, 64–70 (2007).
42. Nagashio, K. & Kuribayashi, K. Rapid Solidification of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Garnet from Hypercooled Melt. *Acta Mater.* **49**, 1947–1955 (2001).
43. Glicksman, M. & Schaefer, R. Investigation of Solid/Liquid Interface Temperatures via Isenthalpic Solidification. *J. Cryst. Growth* **1**, 297–310 (1967).
44. Trivedi, R. & Kurz, W. Morphological Stability of a Planar Interface under Rapid Solidification Conditions. *Acta Metall.* **34**, 1663–1670 (1986).

45. Freni, A., Cipiti, F. & Cacciola, G. Finite Element-Based Simulation of a Metal Hydride-Based Hydrogen Storage Tank. *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, 8574–8582 (2009).
46. Zemling, K., Ranjan, S. & Zhang, Y. Rotational Separation of non-Spherical Bio-particles Using I-shaped Pillar Arrays in a Microfluidic Device. *Nature Com.* **4**, 1625–1633 (2013).
47. Zhao, L., Y., Z., Zhang, Z., Li, X. & Zhang, W. Heat and Mass Transfer of Droplet Vacuum Freezing Process based on Dynamic Mesh. *Math. Probl. Eng.* **1**, 1–6 (2014).
48. Khoury, C., Norton, S. & Vo-Dinh, T. Plasmonics of 3-D Nanoshell Dimers Using Multipole Expansion and Finite Element Method. *ACS Nano* **3**, 2776–2788 (2009).
49. Menzel, A., Goldberg, R., Burshtein, G., Lumelsky, V., Subannajuj, K., Zacharias, M. & Lifshitz, Y. Role of Carrier Gas Flow and Species Diffusion in Nanowire Growth from Thermal CVD. *J. Phys. Chem. C* **116**, 5524–5530 (2012).
50. Cristone, A., Roisman, I., Jakirlic, . S. & Tropea, C. Towards Modelling of Initial and Final Stages of Supercooled Water Solidification. *Int. J. Thermal Sci.* **92**, 150–161 (2015).
51. Caranti, J. & Illingworth, A. Transient Workman-Reynolds Freezing Potentials. *J. Geophys. Res.* **88**, 8483–8489 (1983).
52. Saunders, C. Charge Separation Mechanismus in Clouds. *Space Sci. Rev.* **137**, 335–353 (2008).
53. Lang, T. u. a. The Serve Thunderstorm Electrification and Precipitation Study. *J. Am. Met. Soc.* **1**, 1107–1125 (2004).
54. Williams, E. The Electrification of Severe Storms. Severe Convective Storms. *Meteor. Monogr.* **49**, 527–561 (2001).
55. Orville, R. & Huffines, G. Cloud-to-Ground Lightning in the United States: NLDN Results in the First Decade. *Mon. Wea. Rev.* **129**, 1179–1193 (2001).
56. Saunders, C. A Review of Thunderstorm Electrification Processes. *J. appl. Meteorology* **32**, 642–655 (1993).
57. Caranti, J. & Illingworth, A. Surface Potentials of Ice and Thunderstorm Charge Separation. *Nature* **284**, 44–46 (1980).
58. Keith, W. & Saunders, C. Further Laboratory Studies of the Charging of Graupel during Ice Crystal Interactions. *Atmos. Res.* **25**, 445–464 (1990).

59. Latham, J. Generation of Electric Charge Associated with the Formation of Soft Hail in Thunderstorm. *Proc. Roy. Soc. A* **260**, 537–549 (1961).
60. Jayaratne, E., Saunders, C. & Hallett, J. Laboratory Studies of the Charging of Soft-Hail during Ice Crystal Interactions. *Quart. J. R. Meteorol. Soc.* **109**, 609–630 (1983).
61. Dinger, J. & Gunn, R. Electrical Effects Associated with a Change of State of Water. *Terr. Magn. Atm. Elect.* **51**, 477 (1946).
62. Hallett, J. & Mossop, S. Production of Secondary Ice Particles during the Riming Process. *Nature* **249**, 26–28 (1974).
63. Hallet, J. & Saunders, C. Charge Separation Associated with Secondary Ice Crystal Production. *J. Atmos. Sci.* **36**, 2230–2235 (1979).
64. Takahashi, T. Riming Electrification as a Charge Generation Mechanism in Thunderstorms. *J. Atmos. Sci.* **35**, 1536–1548 (1978).
65. Avila, E., Bargesser, R., Castellano, N., Pereyra, R. & Saunders, C. Charge Separation in Low-Temperature Ice Cloud Regions. *J. Geophys. Res.* **116**, 14202 (2011).
66. Bronshteyn, V. & Chernov, A. Freezing Potentials Arising on Solidification of Dilute Aqueous Solutions of Electrolytes. *J. Cryst. Growth* **112**, 129–145 (1991).
67. Wilson, P. & Haymet, A. Workman-Reynolds Freezing Potential Measurements between Ice and Dilute Salt Solution for Single Ice Crystal Faces. *J. Phys. Chem. B* **112**, 11750–11755 (2008).
68. Petersen, A., Schneider, H., Rau, G. & Glasmacher, B. A New Approach for Freezing of Aqueous Solutions under Active Control of the Nucleation Temperature. *Cryobiology* **53**, 248–257 (2006).
69. Klose, B. & Klose, H. *Meteorologie* (Springer Spektrum, 2015).
70. DWD. *Internationaler Wolkenatlas* (DWD, 1990).
71. Bartels-Rausch, T. Ten Things we Need to Know about Ice and Snow. *Nature* **494**, 27–29 (2013).
72. Cantrell, W. & Heymsfield, A. Production of Ice in Tropospheric Clouds. *Bull. Amer. Meteorol. Soc.* **1**, 795–807 (2005).
73. Johnston, J. & Molinero, V. Crystallization, Melting, and Structure of Water Nanoparticles at Atmospherically Relevant Temperatures. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 6650–6659 (2012).

74. Chaplin, M. *Water Structure and Science* <http://www1.lsbu.ac.uk/water/>. 2014. <<http://www1.lsbu.ac.uk/water/>>.
75. Mishima, O. & Stanley, E. The Relationship between Liquid Supercooled and Glassy Water. *Nature* **396**, 329–335 (1998).
76. Angell, C. Liquid Fragility and the Glass Transition in Water and Aqueous Solutions. *Chem. Rev.* **102**, 2627–2650 (2002).
77. Sellberg, J. *u. a.* Ultrafast X-ray Probing of Water Structure below the Homogeneous Ice Nucleation Temperature. *Nature* **510**, 381–385 (2014).
78. Weickmann, H. Berichte. *Berichte Deutscher Wetterdienst* **1**, 1 (1949).
79. Heymsfield, A. & Miloskevich, L. Homogeneous Ice Nucleation and Supercooled Liquid Water in Orographic Wave Clouds. *J. Atmos. Sci.* **50**, 2335–2353 (1993).
80. Heymsfield, A. Precipitation Development in Stratiform Ice Clouds. A Microphysical and Dynamical Study. *J. Atmos. Sci.* **34**, 367–381 (1977).
81. Heymsfield, A. & Sabin, R. Cirrus Crystal Nucleation by Homogeneous Freezing of Solution Droplets. *J. Atmos. Sci.* **46**, 2252–2264 (1989).
82. Sassen, K. & Dodd, G. Homogeneous Nucleation Rate for Highly Supercooled Cirrus Cloud Droplets. *J. Atmos. Sci.* **45**, 1357–1369 (1988).
83. Rauber, R., Beard, K. & Andrews, B. A Mechanism for Giant Raindrop Formation in Warm, Shallow Convective Clouds. *J. Atmos. Sci.* **48**, 1791–1797 (1991).
84. Rauber, R. & Grant, L. The Characteristics and Distribution of Cloud Water over the Mountains of Northern Colorado during Wintertime Storms. Part II: Spatial Distribution and Microphysical Characteristics. *J. Clim. and Appl. Meteor.* **25**, 489–504 (1986).
85. Hobbs, P. & Rangno, A. Ice Particle Concentrations in Clouds. *J. Atmos. Sci.* **42**, 2523–2549 (1985).
86. Benedict, K., Lee, T. & Collett, J. Cloud Water Composition over the Southeastern Pacific Ocean during the VOCALS Regional Experiment. *Atmos. Env.* **46**, 104–114 (2012).
87. Watanabe, K., Ishizaka, Y. & Takenatka, C. Chemical Characteristic of Cloud Water over the Japan Sea and the Northwestern Pacific Ocean near the Central Part of Japan: Airborne Measurements. *Atmos. Env.* **35**, 645–655 (2001).
88. Castillo, R. & Jiusto, J. The pH and Ionic Composition of Straightfrom Cloud Water. *Atmos. Environ.* **17**, 1477–1505 (1983).

89. Willey, J., Bennett, R., Willams, J., Denne, R., Kornegay, C., Perlotto, M. & Moore, B. Effect of Storm Type on Rainwater Composition in Southeastern North Carolina. *Environ. Sci. Technol.* **22**, 41–46 (1988).
90. Greenwood, N. & Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements* (Butterworth-Heinemann, 1997).
91. Buch, V., Milet, A., Vácha, R., Jungwirth, P. & Devlin, P. Water Surface is Acidic. *PNAS* **104**, 7342–7347 (2007).
92. Vácha, R., Buch, V., Milet, A., Devlin, J. & Jungwirth, P. Autoionization at the Surface of Neat Water: Is the Top Layer pH Neutral, Basic, or Acid? *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 4736–4747 (2007).
93. Vácha, R., Marsalek, O., Willard, A., Bonthuis, D., Netz, R. & Jungwirth, P. Charge Transfer between Water Molecules As the Possible Origin of the Observed Charging at the Surface of Pure Water. *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 107–111 (2012).
94. Kuchling, H. *Taschenbuch der Physik* (Carl Hanser Verlag, 2010).
95. Nilsson, A. & Pettersson, L. Perspective on the Structure of Liquid Water. *J. Chem. Phys.* **389**, 1–34 (2011).
96. Cancès, E., Mennucci, B. & Tomasi, J. A New Integral Equation Formalism for the Polarizable Continuum Model: Theoretical Background and Applications to Isotropic and Anisotropic Dielectrics. *J. Chem. Phys.* **107**, 3032 (1997).
97. Nemethy, G. & Scheraga, H. Structure of Water and Hydrophobic Bonding in Proteins. IV. The Thermodynamic Properties of Liquid Deuterium Oxide. *J. Chem. Phys.* **41**, 680–689 (1964).
98. Matsumoto, M., Saito, S. & Ohmine, I. Molecular Dynamics Simulation of the Ice Nucleation and Growth Process Leading to Water Freezing. *Nature* **416**, 409–413 (2002).
99. Sahm, P., Egry, I. & Volkmann, T. *Schmelze, Erstarrung, Grenzflächen* (Sahm, P., Egry, I. und Volkmann, T., 1999).
100. Stöckel, P. *Homogene Nukleation in levitierten Tröpfchen aus stark unterkühltem H_2O und D_2O* Diss. (FU Berlin, 2001).
101. Panofen, C. *Nukleation und Wachstum von unterkühlten Silizium-, Silizium-Cobalt- und Silizium-Germanium-Schmelzen* Diss. (Rhur-Universität Bochum, 2005).

102. Jones, D. & Chadwick, G. The Experimental Determination of the Kinetics of Solid-Liquid Interfaces in Transparent Materials using Temperature-gradient Zone Migration. *Phil. Mag.* **24**, 1327–1345 (1971).
103. Price, W., Ide, H. & Arata, Y. Self-Diffusion of Supercooled Water to 238 K Using PGSE NMR Diffusion Measurements. *J. Phys. Chem. A* **103**, 448–450 (1999).
104. Garbacz, P. & Price, W. ^1H NMR Diffusion Studies of Water Self-Diffusion in Supercooled Aqueous Sodium Chloride Solutions. *J. Phys. Chem. A* **118**, 3307–3312 (2014).
105. Malaspina, D., di Lorenzo, A., Pereyra, R., Szleifer, I. & Carignano, M. The Water Supercooled Regime as Described by Four Common Water Models. *J. Chem. Phys.* **139**, 24506 (2013).
106. Angell, C. Supercooled Water. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **34**, 593–630 (1983).
107. Archer, D. & Carter, R. Thermodynamic Properties of the $\text{NaCl}+\text{H}_2\text{O}$ System. 4. Heat Capacities of H_2O and $\text{NaCl}(\text{aq})$ in Cold-Stable and Supercooled States. *J. Phys. Chem. B* **104**, 8563–8584 (2000).
108. Giauque, W. & Stout, J. The Entropy of Water and the Third Law of Thermodynamics: The Heat Capacity of Ice from 15 to 273 K. *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 1144–1150 (1936).
109. Murray, B. & Bertram, A. Formation and Stability of Cubic Ice in Water Droplets. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 186–192 (2006).
110. Wedler, G. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie* (Wiley-VCH, 2004).
111. Wilde, G., Görler, G. & Willnacker, R. Hypercooling of Completely Miscible Alloys. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2995–2997 (1996).
112. Glicksman, M. & Schaefer, R. Comments on Theoretical Analyses of Isenthalpic Solidification. *J. Crys. Growth* **2**, 239–242 (1968).
113. Debenedetti, P. & Stanley, E. Supercooled and Glassy Water. *Physics Today*, 40–46 (2003).
114. Kuan-Ting, O. & Wood, R. Exploring an Approximation for the Homogeneous Freezing Temperature of Water Droplets. *Atmos. Chem. Phys.* **16**, 7239–7249 (2016).
115. Stan, C., Schneider, G., Shevkoplyas, S., Hashimoto, M., Ibanescu, M., Wiley, B. & Whitesides, G. A Microfluidic Apparatus for the Study of Ice Nucleations in Supercooled Water Drops. *Lab Chip* **9**, 2293–2305 (2009).

116. Carte, A. The Freezing of Water Droplets. *P. Phys. Soc. B* **69**, 1028–1037 (1965).
117. Kuhns, I. & Mason, B. The Supercooling and Freezing of Small Water Droplets Falling in Air and other Gases. *P. Roy. Soc. Lond. A Mat.* **302**, 437–452 (1968).
118. Salzmann, C., Radaeeli, P., Slater, B. & Finney, J. The Polymorphism of Ice: Five Unresolved Questions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 18468–18480 (2011).
119. Beaglehole, D. & Wilson, P. Thickness and Anisotropy of the Ice-Water Interface. *J. Phys. Chem.* **97**, 11053–11055 (1993).
120. Bernal, J. & Fowler, R. A Theory of Water and Ionic Solution, with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions. *J. Chem. Phys.* **1**, 515–548 (1933).
121. Petrenko, V. & Whitworth, R. *Physics of Ice* (Oxford University Press, 2006).
122. Grishina, N. & Buch, V. Structure and Dynamics of Orientational Defects in Ice I. *J. Chem Phys.* **120**, 5217–5225 (2004).
123. Kawada, S. Dielectric Anisotropy in Ice Ih. *J. Phys. Soc. Japan* **44**, 1881–1886 (1978).
124. Hayes, C. & Webb, W. Dislocations in Ice. *Science* **147**, 44–45 (1965).
125. Higashi, A., Oguro, M. & Fukuda, A. Growth of Ice Single Crystals from the Melt with Special Reference to Dislocation Structure. *J. Crys. Growth* **3**, 728–732 (1968).
126. Wang, X., Wang, S., Xu, Q. & Mi, J. Thermodynamics of Ice Nucleation in Liquid Water. *J. Phys. Chem. B* **119**, 1660–1668 (2015).
127. Murray, B., Broadley, S., Wilson, T., Bull, S., Wills, R., Christenson, H. & Murray, E. Kinetics of the Homogeneous Freezing of Water. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 10380–10387 (2010).
128. Moore, E. & Molinero, V. Structural Transformation in Supercooled Water Controls the Crystallization Rate of Ice. *Nature* **479**, 506–509 (2011).
129. Wölk, J. & Strey, R. Homogeneous Nucleation of H₂O and D₂O in Comparison: The Isotope Effect. *J. Phys. Chem. B* **105**, 11683–11701 (2001).
130. Wölk, J., Strey, R., Heath, C. & Wyslouzil, B. Empirical Function for Homogeneous Water Nucleation Rates. *J. Chem. Phys.* **117**, 4954–4960 (2002).
131. Shaw, R., Durant, A. & Mi, Y. Heterogeneous Surface Crystallization Observed in Undercooled Water. *J. Phys. Chem. B* **109**, 9865–9868 (2005).

132. Pereyra, R., Szleifer, I. & Carignano, M. Temperature Dependence of Ice Critical Nucleus Size. *J. Chem Phys.* **135** (2011).
133. Vonnegut, B. Nucleation of Supercooled Water Clouds by Silver Iodide Smokes. *Chem. Rev.* **44**, 277–289 (1949).
134. Nistor, R., Markland, T. & Berne, B. Interface-Limited Growth of Heterogeneously Nucleated Ice in Supercooled Water. *J. Phys. Chem. B* **118**, 752–760 (2014).
135. Ketcham, W. & Hobbs, P. The Preferred Orientation in the Growth of Ice from the Melt. *J. Crys. Growth* **1**, 263–270 (1967).
136. Nada, H. & Furukawa, Y. Anisotropy in Growth Kinetics at Interfaces between Proton-Disordered Hexagonal Ice and Water: A Molecular Dynamics Study using the Six-Site Model of Water. *J. Crys. Growth* **283**, 242–256 (2005).
137. Carignano, M., Baskaran, E., Shepson, P. & Szleifer, I. Molecular Dynamics Simulation of Ice Growth from Supercooled Pure and from Salt Solution. *Ann. Glaciology* **44**, 113–117 (2006).
138. Shultz, M., Brumberg, A., Bission, P. & Shultz, R. Producing Desired Ice Faces. *PNAS*, E6096–E6100 (2015).
139. Yokoyama, E., Yoshizaki, I., Shimaoka, T., Sone, T., Kiyota, t. & Furukawa, Y. Measurements of Growth Rates of an Ice Crystal from Supercooled Heavy Water under Microgravity Conditions: Basal Face Growth Rate and Tip Velocity of a Dendrite. *J. Phys. Chem. B* **115**, 8739–8745 (2011).
140. Shibkov, A., Zheltov, M., Korolev A. and Kazakov, A. & Leonov, A. Crossover from Diffusion-Limited to Kinetics-limited Growth of Ice Crystals. *J. Crys. Growth* **285**, 215–227 (2005).
141. Xu, F. Interfacial Wave Theory of Solidification: Dendritic Pattern Formation and Selection of Growth Velocity. *Phys. Rev. A* **43**, 930–938 (1991).
142. Xu, F. *Interfacial Wave Theory of Pattern Formation* (Springer, 1998).
143. Xu, J.-J. & Chen, Y.-Q. Global Stabilities, Selection of Steady Cellular Growth, and Origin of Side Braches Inrectional Solidification. *Phys. Rev. E* **83**, 61605 (2011).
144. Langer, J. & Müller-Krumbhaar, H. Stability Effects in Dendritic Crystal Growth. *J. Crys. Growth* **42**, 11–14 (1977).
145. Langer, J., Sekerka, R. & Fujioka, T. Evidence for a Universal Law of Dendritic Growth Rates. *J. Crys. Growth* **44**, 414–418 (1978).

146. Chen, Y.-Q., Tang, X.-X. & Xu, J.-J. Three-dimensional Interfacial Wave Theory of Dendritic Growth. *Chinese Physics B* **18**, 671–685 (2009).
147. Li, S. & Sobolov, S. Local Non-Equilibrium Solute Trapping Model for Non-Planar Interface. *J. Cryst. Growth* **380**, 68–71 (2013).
148. Hunt, J. *Solidification and Casting of Metals* (The Metal Society, 1979).
149. Kurz, W. & Fischer, D. Dendrite Growth at the Limit of Stability: Tip Radius and Spacing. *Acta Metall.* **29**, 11–20 (1981).
150. Trivedi, R. Interdendritic Spacing: Part II. A Comparison of Theory and Experiment. *Metall. Trans. A* **15A**, 977–982 (1984).
151. Kessler, D. & Levine, H. Stability of Dendritic Crystals. *Phys. Rev. Lett.* **57**, 3069–3072 (1986).
152. Kessler, D. & Levine, H. Growth Velocity of Three-Dimensional Dendritic Crystals. *Phys. Rev. A* **36**, 4123–4126 (1987).
153. Glicksman, M., Schaefer, R. & Ayers, J. Dendritic Growth - A Test of Theory. *Metall. Trans. A* **7**, 1747–1759 (1976).
154. Langer, J. & Müller-Krumbhaar, H. Theory of Dendritic Growth: Elements of a Stability Analysis. *Acta Metall.* **26**, 1681–1687 (1978).
155. Honjo, H. & Sawada, Y. Quantitative Measurements on the Morphology of a NH_4Br Dendritic Crystal Growth in a Capillary. *J. Cryst. Growth* **58**, 297–303 (1982).
156. Xu, J. Global Interfacial Instabilities and Selection of Dendrite Growth. *J. Cryst. Growth* **166**, 201–206 (1996).
157. Mullis, A. Spontaneous Deterministic Side-Branching Behavior in Phase-Field Simulations of Equiaxed Dendritic Growth. *J. Appl. Phys.* **117**, 114305 (2015).
158. Muschol, M., Liu, D. & Cummins, H. Surface-Tension-Anisotropy Measurements of Succinonitrile and Pivalic Acid: Comparison with Microscopic Solvability Theory. *Phys. Rev. A* **46**, 1038–1050 (1992).
159. Glicksman, M. Mechanism of Dendritic Branching. *Metall. Mater. Trans. B* **43**, 207–220 (2011).
160. Ivantsov, G. *Doklady Akad. Nauk SSR*, 567 (1947).
161. Wilson, H. On the Velocity of Solidification and Viscosity of Supercooled Liquids. *Phil. Mag.* 238 (1900).

162. Glicksman, M. & Schaefer, R. Isenthalpic Solidification and the Specific Heat of Supercooled Liquid Phosphorus. *J. Chem. Phys.* **45**, 2367–2370 (1966).
163. Lipton, J., Kurz, W. & Trivedi, R. Rapid Dendrite Growth in Undercooled Alloys. *Acta metall.* **35**, 957–964 (1987).
164. Rozmanov, D. & Kusalik, P. Temperature Dependence of Crystal Growth of Hexagonal Ice. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 15501–15511 (2011).
165. Ayers, J., Schaefer, R. & Glicksman, M. Crystal Growth Morphology in High Purity White Phosphorus. *J. Cryst. Growth* **37**, 64–68 (1977).
166. Miller, J. & Hurst, R. Simplified Calculation of the Exponential Integral. *Math. Comp.* **12**, 187–193 (1958).
167. Lü, Y.-J., Xie, W.-J. & Wei, B.-B. Rapid Growth of Ice Dendrite in Acoustically Levitated and Highly Undercooled Water. *Chin. Phys. Lett.* **19**, 327–334 (2002).
168. Aliotta, F., Giaquinta, P., Ponterio, R., Prestipino, S., Saija, F., Salvato, G. & Vasi, C. Supercooled Water Escaping from Metastability. *Sci. Rep.* **4**, 7230 (2014).
169. Melendez, A. & Beckermann, C. Measurements of Dendrite Tip Growth and Side-branching in Succinonitrile-Acetone Alloys. *J. Cryst. Growth* **340**, 175–189 (2012).
170. Panofen, C. & Herlach, D. Solidification of Highly Undercooled Si and Si-Ge Melts. *Mat. Sci. Eng. A* **449**, 699–703 (2007).
171. Shibkov, A., Kazakov, A., Verchenov, A. & Zolotov, A. Emergence of Chaos during Dendritic Growth of Ice. *Bull. Rus. Aca. Sci.* **71**, 1656–1661 (2007).
172. Glicksman, M. Free Dendritic Growth. *Mat. Sci. Eng.* **65**, 45–55 (1984).
173. MacDonald, C., Malvezzi, A. & Spaepen, F. Picosecond Time-Resolved Measurements of Crystallization in Noble Metals. *J. Appl. Phys.* **65**, 129 (1989).
174. Hillig, W. & Turnbull, D. Theory of Crystal Growth in Undercooled Pure Liquids. *J. Chem. Phys.* **24**, 914–915 (1956).
175. Turnbull, D. On the Relation between Crystallization Rate and Liquid Structure. *J. Phys. Chem.* **66**, 609–613 (1962).
176. Herlach, D. *Metastable Solids from Undercooled Melts* (Pergamon, 2007).
177. Wang, G.-X. & Matthys, E. Modeling of Nonequilibrium Surface Melting and Resolidification for Pure Metals and Binary Alloys. *J. Heat Transfer* **118**, 944–951 (1996).

178. Spaepen, F. & Turnbull, D. (Hrsg. Poate, J. & Mayer, J.) (Academic Press, New York, 1982).
179. Ripoll, M., Tejero, C. & Baus, M. A Theoretical Estimate of the Wilson-Frenkel Kinetics of Colloidal Crystal Growth in Charge-Stabilized Dispersions. *Physica A* **234**, 311–321 (1996).
180. Prielmeier, F., Lang, E., Speedy, R. & Lüdemann, H. The Pressure Dependence of Self-Diffusion in Supercooled Light and Heavy Water. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **92**, 1111–1117 (1988).
181. Hallet. The Temperature Dependence of the Viscosity of Supercooled Water. *Proc. Phys. Soc.* **82**, 1046–1051 (1963).
182. Ostwald, W. Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper. *Z. Phys. Chem.* **22**, 289–330 (1897).
183. Malkin, T., Murray, B., Brukhno, A., Anwar, J. & Salzmann, C. Structure of Ice Crystallized from Supercooled Water. *PNAS* **109**, 1041–1045 (2012).
184. Huang, J. & Bartell, L. Kinetics of Homogenous Nucleation in the Freezing of Large Water Clusters. *J. Phys. Chem.* **99**, 3924–3931 (1995).
185. Moore, E., de la Llave, E., Welke, K., Scherlis, D. & Molinero, V. Freezing, Melting and Structure of Ice in a Hydrophilic Nanopore. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 4124–4134 (2010).
186. Moore, E. & Molinero, V. Is it Cubic? Ice Crystallization from Deeply Supercooled Water. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 20008–20016 (2011).
187. Russo, J., Romano, F. & Tanaka, H. New Metastable form of Ice and its Role in the Homogeneous Crystallization of Water. *Nat. Mater.* **13**, 733–739 (2014).
188. Li, T., Donadio, D., Russo, G. & Galli, G. Homogeneous Ice Nucleation from Supercooled Water. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 19807–19813 (2011).
189. Carr, T., Shephard, J. & Salzmann, C. Spectroscopic Signature of Stacking Disorder in Ice I. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 2469–2473 (2014).
190. Hudait, A. & Molinero, V. What Determines the Ice Polymorph in Clouds? *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 8958–8967 (2016).
191. Hudait, A., Qiu, S., Luoi, L. & Molinero, V. Free Energy Contributions and Structural Characterization of Stacking Disordered Ices. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 9544–9553 (2016).
192. Ludlam, F. The Hail Problem. *Nubila* **1**, 12–96 (1958).

193. Gurganus, C., Kostinski, A. & Shaw, R. High-Speed Imaging of Freezing Drops: Still No preference for the Contact Line. *J. Phys. Chem. C* **117**, 6195–6200 (2013).
194. Suzuki, S., Nakajima, A., Yoshida, N., Sakai, M., Hashimoto, A., Kameshima, Y. & Okada, K. Freezing of Water Droplets on Silicon Surfaces Coated with Various Silanes. *Chem. Phys. Lett.* **445**, 37–41 (2007).
195. Simpson, R., Whitten, D. & Moffat, R. An Experimental Study of the Turbulent Prandtl number of Air with Injection and Suction. *Int. J. Heat Mass Transfer* **13**, 125–143 (1970).
196. Ranz, W. & Marshall, W. Evaporation from Drops. *Chem. Eng. Prog.* **48**, 1411–46 (1952).
197. Kutz, M. *Simulation of Droplet Vaporization using the Euler-Lagrange-Model of FLUENT* Techn. Ber. (IdF Sachsen-Anhalt, 2009).
198. Shibkov, A., Golovin, Y., Zheltov, M., Korolev, A. & Leonov, A. Morphology Diagram of Nonequilibrium Patterns of Ice Crystals Growing in Supercooled Water. *Physica A* **319**, 65–79 (2003).
199. Hillig, W. Measurement of Interfacial Free Energy for Ice/Water System. *J. Cryst. Growth* **183**, 463–468 (1998).
200. Lodge, J., Baker, M. & Pierrard, J. Observations on Ion Separation in Dilute Solutions by Freezing. *J. Chem. Phys.* **24**, 716–719 (1956).
201. Pelster, R., Pieper, R. & Hüttel, I. Thermospannungen: Viel genutzt und fast immer falsch erklärt. *Physik und Didaktik in Schule und Hochschule* **1**, 10–22 (2005).
202. Brook, M. *Laboratory Studies of Charge Separation during Ice-Ice contact*. (Pergamon Press, 1958).
203. Latham, J. Charge Transfer Associated with Temperature Gradients in Ice. *Nature* **200**, 1087–1088 (1963).
204. Latham, J. & Mason, B. Electric Charge Transfer Associated with Temperature Gradients in Ice. *Proc. Roy. Soc. A* **260**, 523–536 (1961).
205. Takahashi, T. Electric Potential of Liquid Water on an Ice Surface. *J. Atmos. Sci.* **26**, 1253–1258 (1969).
206. Takahashi, T. Electric Potential of a Rubbed Ice Surface. *J. Atmos. Sci.* **26**, 1259–1265 (1969).
207. Takahashi, T. Electric Surface Potential of Growing Ice Crystals. *J. Atmos. Sci.* **27**, 453–462 (1970).

208. Petrenko, V. & Ryzhkin, I. Surface States of Charge Carriers and Electrical Properties of the Surface Layer of Ice. *J. Phys. Chem. B* **101**, 6285–6289 (1997).
209. Yoshida, Z. The Mechanism of Charge Generation in Friction and Destruction of Ice and in Thunderclouds. *Low Temp. Sci.* **20**, 29–56 (1944).
210. Reynolds, S., Brook, M. & Gourley, M. Thunderstorm Charge Separation. *J. Meteorol.* **14**, 426–436 (1957).
211. Magono, C. & Shio, H. *Frictional Elektrifikation of Ice and Change in its Contact surface* (Hrsg. University, H.) (Physics of Snow und Ice, 1967).
212. Pruppacher, H., Steinberger, E. & Wang, J. On the electrical Effects that Accompany Spontaneous Growth of Ice in Supercooled Aqueous Solutions. *J. Geophys. Res.* **73**, 571–584 (1968).
213. Bergmann, L. & Schaefer, C. *Lehrbuch der Experimentalphysik: Optik* (Heinz Niedrig, 2004).
214. *Optem Zoom 125C Manual* Qoptiq (Qioptiq Photonics, Göttingen, 2011).
215. Benz, B. *USB 3.1: Startschuss für Entwickler* Aufgerufen am 10.02.2016. 2013. <<http://www.heise.de/newsticker/meldung/USB-3-1-Startschuss-fuer-Entwickler-1928449.html>>.
216. Bücks, K. & Müller, H. Some Observations on the Sound Field of Piezoquarz. *Z. Phys.* **84**, 75 (1933).
217. Trinh, E. Compact Acoustic Levitation Device for Studies in Fluid Dynamics and Material Science in the Laboratory and Microgravity. *Rev. Sci. Instrum.* **56**, 2059 (1985).
218. Tuckermann, R., Bauerecker, S. & Neidhart, B. Schwebende Tröpfchen. *Angewandte Physik* **32**. Levitator, 69–75 (2001).
219. Lierke, E. Akustische Positionierung - Ein umfassender Überblick über Grundlagen und Anwendungen. *Acoustica* **82**, 220–237 (1996).
220. Lee, C. & Wang, T. Outer Acoustic Streaming. *J. Acoust. Soc. Am.* **88**, 2367 (1990).
221. Leiterer, J. *Die Ultraschallfalle als analytisches Werkzeug* Diss. (Humboldt Universität zu Berlin, 2008).
222. Tuckermann, R. *Gase, Aerosole, Tropfen und Partikel in stehenden Ultraschallfeldern: Eine Untersuchung zur Anreicherung schwerer Gase, Verdampfung levitierter Tropfen, Kristall- und Partikelbildung* Diss. (TU Braunschweig, 2002).

223. Sutilov, V. *Physik des Ultraschalls* (Springer-Verlag Wien New York, 1984).
224. Zhao, H., Sadhal, S. & Trinh, E. Internal Circulation in a Drop in an Acoustic Field. *J. Acoust. Soc. Am.* **106**, 3289–3295 (1999).
225. Gangopadhyay, A., Lee, G. & Kelton, K. Beamline Electrostatic Levitator for in situ High Energy X-Ray Diffraction Studies of Levitated Solids and Liquids. *Rev. Sci. Instrum.* **76** (2005).
226. Böckh, P. & Wetzel, T. *Wärmeübertragung: Grundlagen und Praxis* (Springer, 2011).
227. Ludwig, R. Die ungewöhnlichen Eigenschaften des unterkühlten und glasartigen Wassers. *Angew. Chem.* **118**, 3480–3483 (2006).
228. Nyborg, W. *Acoustic Streaming, in Physical Acoustics* (Academic Press New York, 1965).
229. Trinh, E. Experimental Study of Streaming Flows Associated with Ultrasonic Levitators. *Phys. Fluids* **6**, 3567–3579 (1994).
230. Yarin, A., Brenn, G., Keller, J., Pfaffenlehner, E., Ryssel, E. & Tropea, C. Flowfield Characteristics of an Aerodynamic Acoustic Levitator. *Phys. Fluids* **9**, 3300–3314 (1997).
231. Atkins, P. *Physikalische Chemie* (Wiley-VCH, 1990).
232. IFA. *GESTIS-Stoffdatenbank* 2014. <festis.itrust.de>.
233. Lide, D. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* 84th Edition (CRC Press, 2003).
234. NPL. *Tables of Physical and Chemical Constants* 2015. <http://www.kayelaby.npl.co.uk/chemistry/3_7/3_7_1.html>.
235. Hallett, J. Experimental Studies of the Crystallization of Supercooled water. *J. Atmos. Sci.* **21**, 671–682 (1964).
236. Mathiak, F. *Die Methode der finiten Elemente* (Hochschule Neubrandenburg, 2010).
237. Jung, S., Tiwari, M. & Poulikakos, D. Frost Halos from Supercooled Water Droplets. *PNAS* **109**, 16073–16078 (2012).
238. AG, C. 2017. <www.comsol.de/comsol-multiphysics>.
239. Gnielinski, V., Kabelac, S., Kind, M., Martin, H., Mewes, D., Schaber, K. & Stephan, P. *VDI - Wärmeatlas* (Verein deutscher Ingenieure, 2006).
240. Weitkamp, C. *Lidar - Range Resolved Optical Remote Sensing of the Atmosphere*. (Springer, 2005).

241. Pruppacher, H. A New Look at Homogeneous Ice Nucleation in Supercooled Water Drops. *J. Atmos. Sci.* **52**, 1924–1933 (1995).
242. Anderson, R., Miller, C. & Kassner, J. A Study of Homogeneous Freezing Nucleation of Small Water Droplets in an Expansion Cloud Chamber. *J. Atmos. Sci.* **37**, 2508–2520 (1980).
243. Wilson, P. & Haymet, A. The Spread of Nucleation Temperatures of a Sample of Supercooled Liquid is Independent of the Average Nucleation Temperature. *J. Phys. Chem. B* **116**, 13472–13475 (2012).
244. Djikaev, Y., Tabazadeh, A., Hamill, P. & Reiss, H. Thermodynamic Conditions for the Surface-Stimulated Crystallization of Atmospheric Droplets. *J. Phys. Chem. A* **106**, 10247–10253 (2002).
245. Leisner. *Stability and Dynamics of Highly Charged Water Droplets in Telluride* (2009).
246. Duft, D. & Leisner, T. Laboratory Evidence for Volume-dominated Nucleation of Ice in Supercooled Water Microdroplets. *Atmos. Chem. Phys.* **4**, 1997–2000 (2004).
247. Heinemets, F. Measurement of Ice-Liquid Interphase Potentials in Protonated and Hydroxylated Electrolytes. *Trans. Faraday Soc.* **58**, 788–794 (1962).
248. Rastogi, R. & Tripathi, A. Effect of Nonionic Solutes on the Freezing Potential of Dilute Ionic Aqueous Solutions. *J. Chem. Phys.* **83**, 1404–1405 (1985).
249. Holzmann, J., Ludwig, R., Geiger, A. & Paschek, D. Druck- und Salzeffekte in simuliertem Wasser: zwei Seiten einer Medaille? *Angew. Chem.* **119**, 9065–9069 (2007).
250. Cobb, A. & Gross, G. Interfacial Electrical Effects Observed during the Freezing of Dilute Electrolytes in Water. *J. Electrochem. Soc.* **116**, 796–804 (1969).
251. Nelson, J. & Baker, M. Charging of Ice-Vapor Interfaces: Applications to Thunderstorms. *Atmos. Chem. Phys.* **3**, 1237–1252 (2003).
252. Shavlov, A. A Model of the Separation of Intrinsic Charge Carriers - Protons and Orientational Defects - at the Crystallization Front of Water. *J. Cryst. Growth* **50**, 1135–1140 (2005).
253. Watkins, M., VandeVondele, J. & Slater, B. Point Defects at the Ice (0001) Surface. *PNAS* **107**, 12429–12434 (2010).
254. Shi, J., Fama, M., Teolis, B. & Baragiola, R. Ion-induced Electrostatic Charging of Ice at 15–160 K. *Phys. Rev. B* **85**, 35424 (2012).

255. Ehre, D., Lavert, E., Lahav, M. & Lubomirsky, I. Water Freezes Differently on Positively and Negatively Charged Surfaces of Pyroelectric Materials. *Science* **327**, 672–675 (2010).
256. Iedema, M., Dresser, M., Doering, D., Rowland, J., Hess, W., Tsekouras, A. & Cowin, J. Ferroelectricity in Water Ice. *J. Phys. Chem. B.* **102**, 9203–9214 (1998).
257. Mayer, E. & Hallbrucker, A. Cubic Ice from Liquid Water. *Nature* **325**, 601–602 (1987).
258. Dillard, D. & Timmerhaus, K. Low Temperature Thermal Conductivity of Solidified H₂O and D₂O. *Pure appl. Cyrogen.* **4**, 35–44 (1966).
259. Ishibashi, Y., Kuribayashi, K. & Nagayama, K. Rapid Crystallization of Levitated and Undercooled Semiconducting Material Melts. *JOM* **64**, 1102–1108 (2012).
260. Powell, R., Gilman, T. & Hildebrand, J. Crystallization Velocity of Liquid Phosphorus. *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 2525–2526 (1951).
261. Assael, M., Armyra, I., Brillo, J., Stankus, S., Wu, J. & Wakeham, W. Reference Data for the Density and Viscosity of Liquid Cadmium, Cobalt, Gallium, Indium, Mercury, Silicon, Thallium, and Zinc. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **41**, 33101 (2012).
262. Virkkunen, R., Laasonen, K. & Nieminen, R. Molecular Dynamics using the Tight-Binding Approximation: Application to Liquid Silicon. *J. Phys. Condens. Matter.* **3**, 7455–7464 (1991).
263. Ho, C., Powell, R. & Liley, P. Thermal Conductivity of the Elements. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1**, 279–421 (1972).
264. Young, F. & Hildebrand, J. The Heat of Fusion and the Heat Capacities of Solid and Liquid White Phosphorus. *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 839–840 (1942).
265. Campbell, A. & Katz, S. The Viscosity of Liquid Phosphorus. *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 2051–2055 (1935).
266. Stephenson, C., Potter, R., Maple, T. & Morrow, J. The Thermodynamic Properties of Elementay Phosphorus. *J. Chem. Thermodyn.* **1**, 59–76 (1969).
267. Mason, P., Uhlig, F., Vanek, V., Buttersack, T., Bauerecker, S. & Jungwirth, P. Coulomb Explosion During the Early Stages of the Reaction of Alkali Metals with Water. *Nature Chemistry* **7**, 250–254 (2015).
268. Mason, P., Buttersack, T., Bauerecker, S. & Jungwirth, P. A Non-Exploding Alkali Metal Drop on Water: From Blue Solvated Electrons to Bursting Molten Hydroxide. *Angew. Chem. Int. Ed.* **128**, 13213–13216 (2016).